Temperaturabhängigkeit der Ramanstreuung in A_2MX_6-Verbindungen

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Physik

und Astronomie

an der Ruhr-Universität Bochum

von

M. MARCOS FREIRE D'AGUIAR NETO

aus

Vitória da Conquista

Brasilien

Bochum 1983

UNIV.
LIBRARY
OSU.

Temperaturabhängigkeit der Ramanstreuung in A_2MX_6-Verbindungen

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Physik

und Astronomie

an der Ruhr-Universität Bochum

von

M. MARCOS FREIRE D'AGUIAR NETO

aus

Vitória da Conquista

Brasilien

Bochum 1983

Dissertation eingereicht am: 12.09.83
Tag der mündlichen Prüfung : 19.10.83
Referent : Prof. Dr. J. Pelzl
Koreferent : Prof. Dr. H. Micklitz

"Vervielfältigt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes".

Für Palmira, Bruno und Pedro
(por ordem de participação)

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Kristallstrukturen von A_2MX_6-Verbindungen	3
2.1	Hochtemperaturphase	3
2.2	Bemerkung über die Struktur von $(NH_4)_2MX_6$	5
2.3	Mögliche Tieftemperaturstrukturen der A_2MX_6-Verbindungen	7
2.4	Die Landau Theorie des strukturellen Phasenübergangs	10
2.5	Die Landau Theorie und "Soft-Moden"	16
3.	Normalmoden in A_2MX_6-Verbindungen	20
3.1	Normalmoden in kubischen A_2MX_6 mit einfachem Alkalimetallion als Kation	20
3.2	Normalmoden im kubischen A_2MX_6 mit $(NH_4)^+$-Molekül als Kation	25
4.	Temperaturabhängigkeit der Ramanlinien	28
4.1	Linienlage, Linienbreite und Intensität	28
4.2	Einfluß der gehinderten Rotation auf Lage und Breite der Ramanlinien	36
4.2.1	Die gehinderte Rotation des NH_4^+-Ions	37
4.2.2	Ramanstreuung und gehinderte Rotation	39
4.3	Thermodynamische Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenzen	40
4.4	Schwingungsanalyse	47
5.	Ramanmessungen an A_2MX_6-Verbindungen	55
5.1	Experimenteller Aufbau des Ramanexperiments	55
5.2	Experimentelle Ergebnisse	57

Seite

5.2.1 Das System K_2ReBr_6 57
5.2.2 Das System K_2PtBr_6 72
5.2.3 Das System K_2TeBr_6 82
5.2.4 Das System $(NH_4)_2PtBr_6$ 91
5.2.5 Das System Rb_2TeBr_6 106
5.2.6 Das System $(NH_4)_2PdCl_6$ 116
5.3 Fehlerbetrachtung 122
5.3.1 Fehler bei der Bestimmung der Intensitäten der Ramanlinien und des Depolarisationsgrades 122
5.3.2 Fehler bei der Frequenz- und Linienbreitebestimmung 125

6. Diskussion der Experimentellen Ergebnisse 126
6.1 Das System K_2ReBr_6 126
6.2 Das System K_2PtBr_6 129
6.3 Das System K_2TeBr_6 131
6.4 Das System $(NH_4)_2PtBr_6$ 133
6.5 Das System Rb_2TeBr_6 135
6.6 Das System $(NH_4)_2PdCl_6$ 136
6.7 Einfluß der gehinderten Rotation von NH_4^+ auf die Ramanmoden in $(NH_4)_2PtBr_6$ und $(NH_4)_2PdCl_6$ 137
6.8 Kraftkonstanten-Analyse von A_2MX_6-Verbindungen 140
6.9 Thermodynamische Analyse der Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenz 149

7. Zusammenfassung 155

Anhang 158

Literaturverzeichnis 176

1. Einleitung

Das Interesse an einer systematischen Untersuchung der Hexakalogenometallaten A_2MX_6 ist in den letzten Jahren zunehmend größer geworden.

Die Hexahalogenometallate besitzen häufig eine kubische Struktur bei hohen Temperaturen und die Mehrzahl von ihnen durchläuft beim Abkühlen einen oder mehrere strukturelle Phasenübergänge. Bei einigen dieser Salze können auch magnetische Phasenübergänge beobachtet werden.

Die Untersuchung der Phasenübergänge hat in der Festkörperphysik große Bedeutung erlangt, weil sie zu einem besseren Verständnis der inneren Wechselwirkung beitragen kann. Wenn man sich mit dem Thema beschäftigt, stellt man fest, daß viele Fragen in diesem Zusammenhang zu beantworten sind. Unter anderem, wie man mit Hilfe der Thermodynamik die Phasenumwandlungen erklären kann, welcher Art von struktureller Umwandlung im Sinne der Landau Theorie bei den Systemen vorliegt oder welche Mechanismen den Übergang treiben.

Im Falle der Hexahalogenometallate weiß man inzwischen, daß die Phasenumwandlungen von 2. Art sind und durch das Weichwerden von optischen Phononen an ausgezeichneten Punkten der Brillouinzone verursacht werden. Die Gruppentheorie zeigt, daß eine Kondensation der Phononen entweder nur am Γ-Punkt, also im Zentrum der Brillouinzone, oder an einem Hochsymmetriepunkt am Zonenrand stattfinden kann.

Viele verschiedene experimentelle Meßmethoden werden für die Untersuchungen der Phasenübergänge eingesetzt. Strukturelle Informationen liefern Röntgenuntersuchungen, Kernquadrupolresonanzmessungen (NQR) und die elastische Neutronstreuung. Über das dynamische Verhalten des Festkörpers lassen sich Aussagen mit Hilfe der NQR, der kernmagnetischen Resonanz (NMR),

der inelastischen Neutronstreuung sowie mit Brillouin- und Ramanstreuung gewinnen. Eine Kombination verschiedener Meßmethoden ist oft empfehlenswert.

Diese Arbeit hat die Absicht, einen Beitrag zum Verständnis der Gitterdynamik in Verbindung mit den strukturellen Phasenübergängen in Hexahalogenometallaten zu liefern. Im Mittelpunkt stehen experimentelle und theoretische Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der optischen Phononen.

Die magnetische Umwandlungen werden hier nicht behandelt. In dem folgenden 2. Abschnitt wird die Kristallstruktur der A_2MX_6-Verbindungen in der Hochtemperaturphase und die möglichen Tieftemperaturstrukturen vorgestellt. Die Landautheorie der Phasenübergänge 2. Art wird kurz betrachtet. Das Kapitel 3 berichtet über die Normalmoden in kubischen A_2MX_6-Verbindungen und enthält die Ergebnisse der Faktorgruppenanalyse auch für die NH_4^+-Moden in $(NH_4)_2MX_6$.

Die Temperaturabhängigkeit der Ramanlinien sowie eine Schwingungsanalyse mit Berücksichtigung der gegenwärtigen Modelle zur Erklärung der Schwingungsmoden in solchen Kristallen sind der Gegenstand des 4. Kapitels.

Abschließend werden die Meßergebnisse der Ramanstreuung in dem Kapitel 5 und Kapitel 6 vorgestellt und interpretiert, ergänzt durch Berechnungen der Kraftkonstanten mit den in dieser Arbeit ermittelten Frequenzen.

2. Kristallstrukturen von A_2MX_6-Verbindungen

2.1 Hochtemperaturphase

Die Hexahalogenmetallate IV sind Komplexionenverbindungen des Typs A_2MX_6. Sie besitzen bei höheren Temperaturen die sogenannte "Antifluoritsstruktur" mit einem kubischen flächenzentrierten Gitter der Raumgruppe O_h^5 (Fm3m). Das oktaedrische, kovalent gebundene $[MX_6]^{2-}$ Anion, wobei M ein Metallion ist und X ein Halogenion, besetzt die Kanten und Flächenmitten der Einheitszelle, während das Kation A, das ein Alkalimetall oder auch ein Ammoniumion sein kann, sich auf den Positionen (1/4,1/4,1/4) befindet. In der Abb. 2.1 ist die Struktur dargestellt.

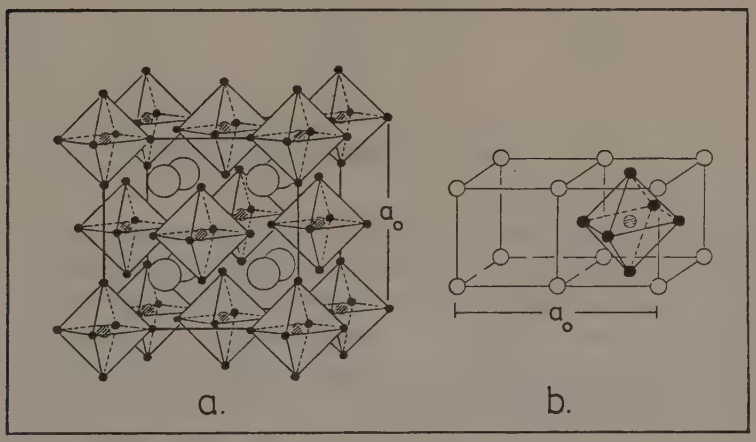


Abb. 2.1: a) kubische-flächenzentrierte (fcc) Elementarzelle von A_2MX_6-Verbindungen
b) primitive Zelle

A^+ : ±(1/4,1/4,1/4), fcc-äquivalente Positionen
M^{4+}: (0,0,0), fcc-äquivalente Plätze
X^- : ±(d,00; 0,d,0; 0,0,d), fcc-äquivalente Plätze

Der Halogenparameter d (Abstand M-X = n/Gitterkonstante a_o) variiert je nach Art des molekularen Aufbaus. Die möglichen Ionenkristalle dieser Familie sind zahlreich. Eine Übersicht ist in der Doktorarbeit von Henkel [1] zu finden. Detaillierte Untersuchungen der Gitterenergie sind von Jenkins [2] durchgeführt worden. Die Abbildung der primitiven Zelle zeigt, daß sich in jedem zweiten Würfel des Kationenteilgitters eine $[MX_6]^{2-}$-Einheit befindet im Gegensatz zu den Perovskiten, wo jedes Kationenteilgitter von einem Oktaeder besetzt ist. Diese isolierte Aufstellung der Oktaeder, die eine Wechselwirkung der $[MX_6]^{2-}$ Anionen über gemeinsame Ecken ausschließt, dürfte mitverantwortlich für die Instabilitäten dieser Struktur sein.

2.2 Bemerkungen über die Struktur von $(NH_4)_2\ MX_6$

Im Ammonium-Hexahalogenometallat ist das Kation auch ein Komplexion (Abbildung 2.2).

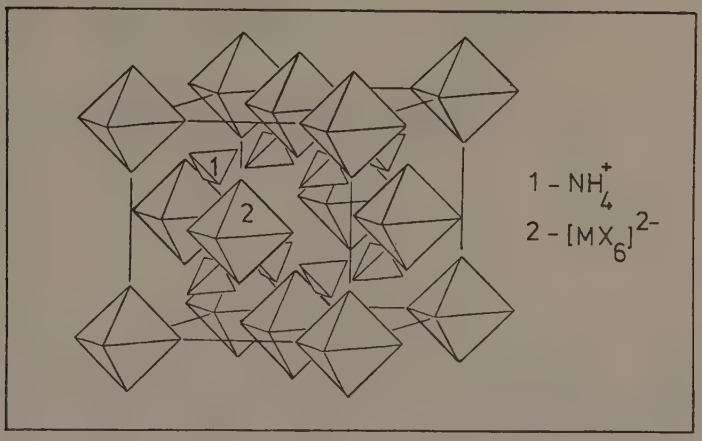


Abb. 2.2: Einheitszelle des $(NH_4)_2\ MX_6$

Der NH_4^+-Tetraeder befindet sich in einer tetraederförmigen Umgebungssymmetrie, die durch zwölf Halogen-Atome als nächste Nachbarn und vier Metall-Atome als übernächste Nachbarn bestimmt wird. Es existiert eine entgegengesetzte nichtäquivalente Orientierung des NH^4 Ions im Kristall, die durch eine 90^o Drehung um die C_2-Achse erreicht wird (Abbildung 2.3). Diese nichtäquivalente Lage ist verträglich mit der Punktsymmetrie O_h^5 des $(NH_4)_2\ MX_6$.

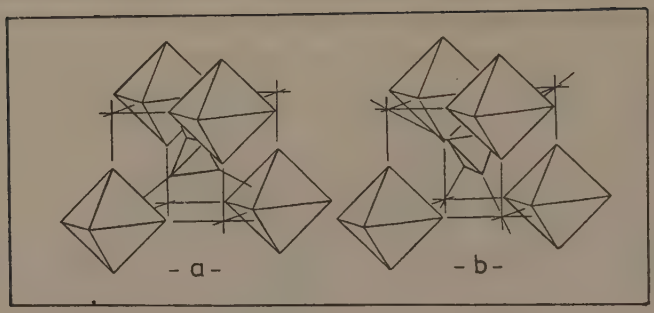


Abb. 2.3: Nichtäquivalente Orientierung des NH_4 Ions

Die Orientierung -a-, in der alle Tetraeder mit den Spitzen direkt auf die Oktaeder zeigen, ist wahrscheinlich bei tiefen Temperaturen die bevorzugte (Prager et al. [3]).

2.3 Mögliche Tieftemperaturstrukturen der A_2MX_6-Verbindungen

Die Abweichung von der kubischen Struktur bei tiefen Temperaturen hängen kristallographisch von den Abständen und den Ionenradien der Bausteine ab. Brown [4] hat ein empirisches geometrisches Modell entwickelt, bei dem die Ionen als starre Kugeln angenommen werden. Damit konnte er qualitativ begründen, warum einige A_2MX_6 Verbindungen bereits bei Zimmertemperatur eine nicht kubische Struktur besitzen und andere erst unterhalb 300 K oder überhaupt nicht verzerren. Das Kriterium beruht auf den relativen Größen von Kationen und Anionen.

In der Hochtemperaturphase bilden die Anionen ein kubisch-flächenzentriertes Gitter und jedes Halogen-Atom (X) ist in Kontakt mit vier Halogenen auf benachbarten Anionen. Dies führt zu Lücken in der Struktur, in die die Kationen (A) hineinpassen. Jede dieser Lücken wird durch 12 Halogen-Atome gebildet: drei von jedem der vier Anionen.

Die Mittelpunkte der Halogen-Atome liegen auf einer Kugel mit Radius R. Die Abbildung 2.4 zeigt einen Querschnitt dieser Kugel (Ebene 001).

Da die Kationen normalerweise kleiner als die Halogen-Atome sind, wird die Größe der Lücke mehr durch die Halogen-Halogen Kontakte zwischen den Anionen bestimmt und nicht so sehr durch die Halogen-Kation Kontakte. Wenn die Kationen sehr viel kleiner als die Lücken sind, werden sich die Anionen-Oktaeder neu orientieren bis der Kation-Anion Kontakt hergestellt ist.

Das Verhältnis zwischen der Größe des Kationenradius und der Größe der Lückenradius bestimmt, ob die Strukturveränderung stattfinden wird. Dieser Parameter wird Radiusver-

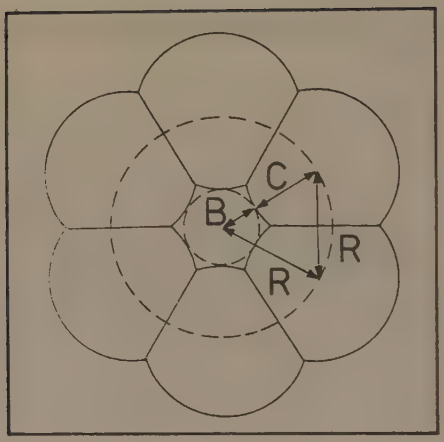


Abb. 2.4: Querschnitt der Umgebung des Kations A im Kristall mit A_2MX_6-Struktur. Der Raum für die Kationen hat Radius B (nach [4]).

hältnis r genannt. Empirisch findet man, daß Kristalle mit $r < 0{,}89$ bei Zimmertemperatur eine nicht kubische Struktur besitzen. Kristalle mit $0{,}89 \leq r \leq 0{,}98$, sind zwar kubisch bei Zimmertemperatur, ändern ihre Struktur bei tiefen Temperaturen. In dem Fall von $r > 0{,}98$ scheinen die Kristalle ihre kubische Struktur bis zu sehr tiefen Temperaturen hin zu behalten. Daraus läßt sich schließen, daß bei zunehmenden Radiusverhältnis r, die Phasenumwandlungen sich bei gleicher Anionenkonfiguration zu tieferen Temperaturen hin verschieben.

Primär werden die Phasenumwandlungen durch die Verschiebung der Halogenionen hervorgerufen, die von der Drehung der $[MX_6]^{2-}$-Oktaeder um deren Gleichgewichtslage verursacht wird. Diese Drehung wird durch die Kondensation einer $[MX_6]^{2-}$-Rotationsmode bei der kritischen Temperatur T_c ermöglicht.

Der von Brown gefundene Zusammenhang zwischen Ionengröße und Phasenübergänge der Hexahalogenometallate des Typs A_2MX_6 wurde auch von Rössler und Winter [5] unter Berücksichtigung chemischer Eigenschaften erweitert und verfeinert. Die von den Autoren gefundenen empirischen Erkenntnissen können in vier Punkte zusammengefaßt werden:

1. Die Variation der Metallionen aus einer Periode des Systems der Elemente bewirkt eine Erniedrigung der Übergangstemperatur mit zunehmender Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE).

2. Die Variation der Metallionen aus der 5. bzw. 6. Periode zeigt niedrigere Übergangstemperaturen für die entsprechenden Elemente der 5. Periode.

3. Die Variation der Halogenliganden erniedrigt die Übergangstemperaturen in der Reihenfolge I-Br-Cl.

4. Die Variation der Kationen führt mit zunehmender Größe der Ionenradien zu einer Abnahme der Umwandlungstemperatur.

2.4 Die Landau Theorie des strukturellen Phasenüberganges

Ein Festkörper, beispielsweise ein Kristall, erleidet einen Phasenübergang, wenn eine bestimmte Phase thermodynamisch instabil wird. Die Art des Phasenüberganges wird charakterisiert durch das Verhalten der thermodynamischen Zustandsgrößen Energie, Entropie und Volumen. Beim Übergang erster Ordnung ändern sich Entropie und Volumen nicht kontinuierlich. In dem Fall vom Phasenübergang zweiter Ordnung zeigen die Entropie und Volumen ein kontinuierliches Verhalten aber die abgeleiteten Größen, wie spezifische Wärmekapazität, Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität erleiden am Übergangspunkt einen Sprung. In beiden Arten von Übergang ändert sich die freie Energie kontinuierlich.

Mikroskopisch ändert sich beim Phasenübergang 2. Ordnung die Lage der Atome kontinuierlich im Kristallgitter, wobei jedoch jede noch so kleine Verschiebung der Atome aus der ursprünglichen Lage eine Veränderung der Symmetrie bewirkt. Im Übergangspunkt ändert sich deshalb auch beim Übergang 2. Ordnung die Symmetrie sprunghaft.

Landau [6] hat die allgemeine Theorie des Phasenüberganges 2. Art ausgearbeitet. In dieser Theorie wird die Gibb'sche freie Energie $\phi(p,T,\eta)$ in eine Taylor-Reihe nach dem sogenannten Ordnungsparameter η in der Nähe der Phasenübergangstemperatur T_c entwickelt.

$$\phi(p,T,\eta) = \phi(p,T)+\alpha\eta+A(p,T)\eta^2+B(p,T)\eta^3+C(p,T)\eta^4+... \quad (1)$$

Der Ordnungsparameter η charakterisiert den Ordnungsgrad des Kristalls, d.h. beschreibt die Verschiebung der Atome aus ihren Gleichgewichtslagen bezüglich der höhersymmetrischen Phasen, die Phase der "ungeordneten" Struktur. Für die ungeordnete Struktur ist $\eta=0$ und unterhalb des Umwandlungstemperatur, in der niedersymmetrischen Phase, die Phase der geordneten Struktur, hat η von Null verschiedene

Werte. Das bedeutet, daß sich die Symmetrie eines Kristalls nur dann erhöht, wenn η exakt verschwindet; ein beliebiger, noch so kleiner Wert des Ordnungsparameters führt schon zu einer Symmetrieerniedrigung.

In einem von Druck p und Temperatur T bestimmten thermodynamischen Gleichgewichtszustand folgt ein Wert für η aus der Bedingung, daß $\phi(p,T,\eta)$ in einem solchen Gleichgewicht ein Minimum annehmen soll. Der Zustand des Systems darf sich nicht ändern bei Vorzeichenänderung von η, d.h. die freie Energie muß immer minimal sein. Aus Symmetriegründen müssen die Glieder mit ungeraden Potenzen verschwinden. Damit reduziert sich Gleichung (1) zu:

$$\phi(p,T,\eta) = \phi_o(p,T)+A(p,T)\eta^2+C(p,T)\eta^4+... \qquad (2)$$

Die Minimierung von ϕ bezüglich η in der Umgebung des Umwandlungspunktes $T = T_c$ verlangt, daß

$$\frac{\partial\phi}{\partial\eta} = \eta(A+2C\eta^2) = 0 \qquad (3)$$

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial\eta^2} = A+6C\eta^2 \quad > 0 \qquad (4)$$

und es ist:

$\eta = 0$ Lösung für $T > T_c$; $A > 0$

$\eta^2 = \frac{-A}{2C}$ Lösung für $T < T_c$; $A < 0$ (C ist immer positiv, weil η reell ist)

In der Theorie wird angenommen, daß A(p,T) keine Singularität hat und sich linear mit der Temperatur ändert. Weil A bei $T = T_c$ durch Null geht, kann es in der Nähe der Übergangstemperatur folgendermaßen entwickelt werden:

$$A(T) = a(T-T_c) \quad ; \quad a = \frac{\partial A}{\partial T}\Big|_{T=T_c} = \text{const.}$$

Daraus ergibt sich die quadratische Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter:

$$\eta^2 \propto (T-T_c) \quad \text{oder} \quad \eta \propto (T-T_c)^{1/2} \tag{5}$$

Der Exponent 1/2 ist ein charakteristisches Ergebnis der Molekularfeld-Theorie, auch als "mean-field" Theorie bezeichnet.

Die Landau Theorie zeigt den größten Nutzen, wenn man sie für Symmetrieaussagen benutzt. Hierzu verbindet man die Entwicklung von ϕ mit den Elementen der Gruppentheorie. In dem Phasenübergang 2. Art ändert sich der Ordnungsparameter kontinuierlich, die Symmetrie dagegen diskontinuierlich und folglich verschwinden einige Symmetrieelemente der Hochsymmetriegruppe . Zweckmäßigerweise führt man eine Dichtefunktion $\rho_o(x,y,z)$ ein, welche die Wahrscheinlichkeitsverteilung der verschiedenen Atomlagen in Kristall bei $T > T_c$ beschreibt. Die Symmetrie der Hochtemperaturphase wird durch ρ_o bestimmt und die Gesamtheit aller Koordinatentransformationen, die ρ_o invariant lassen, bildet die Raumgruppe des Kristalls. Es sei G_o die Symmetriegruppe des Kristalls im Übergangspunkt $T = T_c+\varepsilon$. Bei Abkühlung auf $T < T_c$ verschwinden einige Symmetrieelemente und der Kristall wird niedersymmetrisch. Die neue Dichtefunktion ist wie folgt geschrieben:

$$\rho(x,y,z) = \rho_o(x,y,z)+\delta\rho(x,y,z) \tag{6}$$

wobei $\delta\rho$ durch die Symmetrieerniedrigung verursacht wird. Die Symmetriegruppe G_1 von ρ fällt nämlich mit der Symmetriegruppe von $\delta\rho$ zusammen und ist eine Untergruppe von G_o. $\delta\rho$ kann also mittels einer Funktion $\psi_i^{(n)}(x,y,z)$, die die Basis einer irreduziblen Darstellung der Gruppe G_o ist, dargestellt werden:

$$\delta\rho = \sum_{i=1}^{n} \beta_i^{(n)} \psi_i^{(n)} \qquad (7)$$

Hier ist n die Dimension der irreduziblen Darstellung und i ist die Zahl der Funktionen in ihrer Basis. Die Basisfunktion einer irreduziblen Darstellung ist durch den k-Vektor wie folgt charakterisiert:

$$\psi_i = U_{i,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

$\vec{k}$ ist ein Vektor aus der Brillouin-Zone, d.h. zwei Vektoren $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ werden als "äquivalent" identifiziert, wenn für jede Gittertranslation $\vec{a}$ die Identität

$$e^{i(\vec{k}\,\vec{a})} = e^{i(\vec{k}'\vec{a})}$$

gilt; die Differenz $\vec{k}-\vec{k}'$ ist dann ein Vektor des "reziproken Gitters". Die verschiedenen Funktionen $U_{i\vec{k}}$ sind gitterperiodisch, d.h.

$$U_{i\vec{k}}(\vec{r}+\vec{a}) = U_{i\vec{k}}(\vec{r}).$$

Weil die physikalische Größe $\delta\rho$ reell ist, und es bei allen Transformationen auch bleiben muß, wenn man von irreduziblen Darstellungen spricht, deren Basisfunktionen reell gewählt werden können, werden die Funktionen ψ_i immer als reell vorausgesetzt. Die freie Energie ϕ eines Kristalls mit der Dichtefunktion ρ aus (6) ist eine Funktion der Temperatur, des Druckes und der Koeffizienten β_i. Die Werte der β_i als Funktion von p und T werden dadurch bestimmt, daß die freie Energie ϕ im thermodynamischen Gleichgewicht ein Minimum annimmt. Da der Kristall in dem Übergangspunkt T_c die Symmetrie G_o hat, müssen in diesem Punkt alle β_i verschwinden, d.h. bei

$$T = T_c \quad , \quad \rho = \rho_o \quad \text{oder} \quad \delta\rho = 0$$

Ist der Phasenübergang von 2. Art, so verläuft die Zustandsänderung im Übergangspunkt T_c kontinuierlich und $\delta\rho$ muß bei T_c stetig verschwinden, d.h. die Koeffizienten β_i müssen auch stetig gegen Null gehen, daß sie in der Umgebung des Übergangspunktes beliebig kleine Werte annehmen. Folglich wird die freie Energie ϕ in der Nähe des Übergangspunktes in eine Potenzreihe von β_i entwickelt. Dabei ist:

$$\eta^2 = \sum_i \beta_i^2 \quad \text{und} \quad \beta_i = \eta\gamma_1$$

wobei η der Ordnungsparameter und γ ein Symmetrieparameter ist. Dazu ist $\sum_i \gamma_i^2 = 1$. Jeder Term in der Entwicklung hat keine lineare invariante (Kombination) von β_i. Für jede Darstellung gibt es nur eine Invariante zweiter Ordnung, eine quadratische Form der β_i, die man auf eine Summe von Quadraten bringen kann. Nun kann der Ausdruck für die freie Energie geschrieben werden:

$$\phi = \phi_o + a\eta f^{(1)} + A\eta^2 f^{(2)} + B\eta^3 f^{(3)} + C\eta^4 f^{(4)} + \ldots \qquad (8)$$

Alle Koeffizienten a,A,B usw. sind temperaturabhängige und $f^{(1)}$ sind homogene Funktionen des Grades 1, die aus den Größen γ_i gebildet sind. Sie sind Invarianten unter allen Operationen von G_o. Außerdem ist $f^{(1)} = 0$ und $f^{(2)} = 1$.

Die Stabilitätsbedingungen lauten:

$$\frac{\partial\phi}{\partial\eta} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2\phi}{\partial\eta^2} > 0$$

d.h.

$\eta = 0$ ist stabil, wenn $A > 0$ und
$\eta \neq 0$ ist stabil, wenn $A < 0$

Der Übergang von hoher Symmetrie G_o auf eine niedere Symme-

trie G_1 findet bei A = O statt, und damit die freie Energie in diesem Punkt ein Minimum hat, müssen die Glieder dritter Ordnung verschwinden (oder $f^{(3)} = 0$ wegen Symmetrie) und die Glieder vierter Ordnung müssen positiv sein. Daraus folgt eine Zusammenfassung aller Symmetriebedingungen für den Phasenübergang 2. Art:

- die Symmetriegruppe G_1 der niedersymmetrischen Phase ist eine Untergruppe von G_o, der Symmetriegruppe der hochsymmetrischen Phase.

- der Ordnungsparameter muß wie eine irreduzible Darstellung der Gruppe G_o transformieren.

- die Entwicklung der freien Energie ϕ nach dem Ordnungsparameter darf nicht Glieder dritter Ordnung enthalten.

2.5 Die Landau Theorie und "soft-mode"

In der bisherigen theoretischen Behandlung der Phasenübergänge wurde ein quasistatisches Kristallgitter betrachtet und die dynamischen Effekte vernachlässigt. Die Ionen-Schwerpunkte schwingen aber um ihre Gleichgewichtslagen, wobei das α-te Ion der l-ten Wigner-Seitz-Zelle folgende Auslenkung erfährt:

$$\vec{u}_{l\alpha}(t) = (Nm_\alpha)^{-1/2} \sum_{\alpha j} Q_j(\vec{k},t)\vec{e}_{\alpha j}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}_l} \qquad (9)$$

Hierbei ist N die Zahl der Wigner-Seitz-Zellen und α die Basisatome in der Zelle. Besteht die Basis aus r Ionen, so läuft der Index α von 1 bis r. Dabei ist noch m_α die Masse des α-ten Basisatoms. Die Größen

$$Q_j(\vec{k},t) = Q_j(\vec{k}) e^{-i\omega_\alpha(\vec{k})\cdot t}$$

hängen mit den Amplituden $Q_j(\vec{k})$ der Normalschwingungen, "Moden" genannt, zusammen, wobei $\vec{k}$ den Wellenvektor, j den Phononzweig bezeichnet. $\vec{e}_{\alpha j}(\vec{k})$ sind die Polarisationsvektoren und entsprechen den Eigenvektoren der harmonischen dynamischen Matrix für den Zweig j und den Wellenvektor $\vec{k}$. Da die $\vec{u}_{l\alpha}(t)$ reel sein müssen, gilt:

$$e^*_{\alpha j}(\vec{k})\ Q^*_j(k,t) = e_{\alpha j}(-\vec{k})\ Q_j(-\vec{k},t)$$

Dies wird durch die Forderungen

$$e^*_{\alpha j}(\vec{k}) = e_{\alpha j}(-k) \quad \text{und} \quad Q^*_j(\vec{k},t) = Q_j(-k,t)$$

erfüllt. Es muß noch ferner die Orthogonalitätsbedingung für die $e_{\alpha j}$ gelten:

$$\sum_{\alpha j} e^i_{\alpha j}(k)\ e^{i'}_{\alpha j}(k) = \delta_{ii'}$$

Die Dichtefunktion $\rho(r) = \rho_o(r)+\delta\rho(r)$ hängt von der Temperatur, dem Druck und den Koeffizienten β_i ab. Sie wird in Anlehnung an Cochran [7] nach den Auslenkungen $\vec{u}_{l\alpha}(t)$ entwickelt:

$$\delta\rho = \sum_{l\alpha} \vec{u}_{l\alpha} \nabla\rho_o \tag{10}$$

$\vec{u}_{l\alpha}$ von (9) wird nun in $\delta\rho$ eingesetzt. Daraus folgt:

$$\delta\rho(\vec{r},t) = N^{-1/2} \sum_{\vec{k}j} Q_j(\vec{k},t)[\sum_{l\alpha} m_\alpha^{-1/2} \vec{e}_{\alpha j}(\vec{k}) \cdot \nabla\rho_o \exp i\vec{k}(\vec{r}_l - r)] \exp i\vec{k}\vec{r} \tag{11}$$

Der Ausdruck in der Klammer ist eine gitterperiodische Funktion $U_{\vec{k}j}(\vec{r})$. Mit der folgenden Abkürzung

$$\beta_{\vec{k}j}(t) = N^{-1/2} Q(\vec{k},t) \tag{12}$$

läßt sich die Gleichung (11) schreiben

$$\delta\rho(\vec{r},t) = \sum_{\vec{k}j} \beta_{\vec{k}j}(t)\, U_{\vec{k}j}(\vec{r})\, e^{i\vec{k}\vec{r}} \tag{13}$$

Dieser Ausdruck entspricht der Gleichung (7), wenn man die Basisfunktion ψ_i mit den $U_{\vec{k}j}\, e^{i\vec{k}\vec{r}}$ identifiziert, d.h. einfach

$$\psi_i = U_{\vec{k}j}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Allerdings kommen hier im allgemeinen mehrere verschiedene Moden vor, die zum gleichen $\vec{k}$ aber zu verschiedenen Zweigen j gehören können und sich nach der gleichen Darstellung transformieren. In der ungeordneten Phase, d.h. bei $T > T_c$ gehören die soft-mode, deren Frequenz am Phasenübergang gegen Null geht, stets zu einem bestimmten Zweig $j = j_s$ und einem definierten Ausbreitungsvektor $\vec{k} = \vec{k}_s$. Die soft-mode ist ein-, zwei- oder dreifach entartet, entsprechend des

Phononzweigs j_s am Punkt $\vec{k}_s$ der Brillouin-Zone. Die freie Energie kann aus der Hamilton-Funktion, die die Gitterdynamik eines anharmonischen Kristalls beschreibt, hergeleitet werden (Kwok und Miller [8]). Die freie Energie ist dann, in der linearen anharmonischen Näherung, eine Potenzreihe nach den thermischen Mittelwerten der Normalschwingungsamplitude und hat die Gestalt:

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}j} \omega_j^2(\vec{k}) < Q_j(\vec{k}) >^2 + \\ + \Sigma V^{(4)}_{j,j_1,j_2,j_3}(\vec{k},\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}) <Q_j(\vec{k})><Q_{j_1}(\vec{k}_1)><Q_{j_2}(\vec{k}_2)> \\ <Q_{j_3}(\vec{k}_3)>+... \qquad (14)$$

Hierbei sind die Quadrate der harmonischen Frequenz $\omega_j^2(k)$, die Eigenwerte der harmonischen dynamischen Matrix und die $V^{(4)}$ sind lineare Kombinationen der anharmonischen Koeffizienten (Gebhardt [9]).

In der ungeordneten Phase, also bei $T > T_c$, verschwinden die thermischen Mittelwerte der Normalschwingungsamplituden $<Q_j(\vec{k})>$, wenn man von kleinen Effekten der thermischen Ausdehnung absieht. Dagegen bleibt in der geordneten Phase bei $T \leq T_c$ der Mittelwert der soft-mode endlich

$$<Q_{j_s}(\vec{k}_s)> \neq 0 \quad , \qquad (15)$$

während alle anderen Amplitudenmittel wieder praktisch Null sind. Dadurch nimmt die freie Energie F die Gestalt:

$$F = F_o + \frac{1}{2} \omega_s^2 <Q_s>^2 + V_s^{(4)} <Q_s>^4 + \ldots \qquad (16)$$

Wenn man die Gleichungen (16) und (2) vergleicht, stellt man fest, daß ω_s^2 dem Glied A entspricht, sowie die $<Q_s>^2$ dem Ordnungsparameter η. Daraus ergibt sich:

$$\omega_s^2 = 2a(T-T_c) \tag{17}$$

Allgemeiner kann man schreiben:

$$\omega_s \sim |T-T_c|^{1/2} \tag{18}$$

Damit haben die rein phänomenologischen Argumente der Landau Theorie eine wichtige Erweiterung erfahren, die eine atomare Beschreibung der strukturellen Phasenübergänge ermöglicht. Der Eigenvektor der "soft-mode" $\vec{e}_{\alpha js}(\vec{k}s)$ beschreibt die atomaren Verschiebungen innerhalb einer Einheitszelle:

$$\vec{u}_{l\alpha} = m_\alpha^{-1/2} \vec{e}_{\alpha js}(\vec{k}s)\langle Q_s\rangle \tag{19}$$

Die eingefrorenen "soft-mode"-Verschiebungen $\langle Q_o\rangle\vec{e}_{\alpha js}(\vec{k}s)$ überlagern sich mit den ursprünglichen Gleichgewichtslagen und ergeben die Struktur der neuen Phase.

3. Normalmoden in A_2MX_6-Verbindungen

3.1 Normalmoden in kubischem A_2MX_6 mit einfachem Alkalimetallion als Kation

Die meisten A_2MX_6-Verbindungen besitzen in der Hochtemperaturphase ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit der Raumgruppe O_h^5 (Fm3m). In der entsprechenden Wigner-Seitz-Zelle, die auch gleichzeitig die primitive Zelle des Kristalls darstellt, befindet sich eine Formeleinheit als Basis, d.h. eine komplexe A_2MX_6. Die Anzahl der Atome in dieser Zelle ist also neun. Das Bravais-Gitter enthält währenddessen 8 Alkaliatome und 4 $[MX_6]^{2-}$-Oktaeder, insgesamt also 36 Atome. Die Wigner-Seitz-Zelle bildet für ein kubisch-flächenzentriertes Gitter einen Rhombendodekaeder und ist in der Abbildung 3.1 dargestellt.

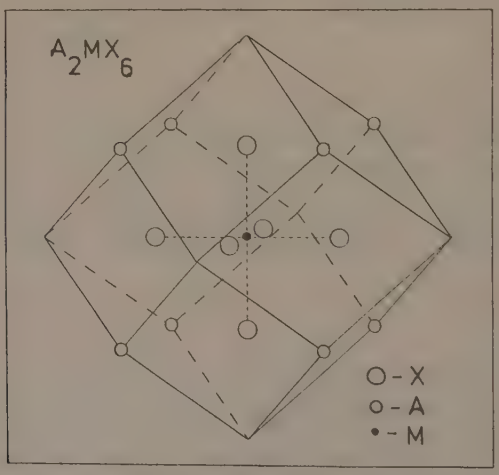


Abb. 3.1: Wigner-Seitz-Zelle für ein fcc-Gitter. Das Metall liegt im Zentrum der Zelle

Im reziproken Raum bildet die primitive Elementarzelle das in der Abbildung 3.2 gezeigte Oktaeder ohne Spitzen. Dieses

Oktaeder stellt die erste Brillouin-Zone einer kubisch-flächenzentrierten Struktur dar.

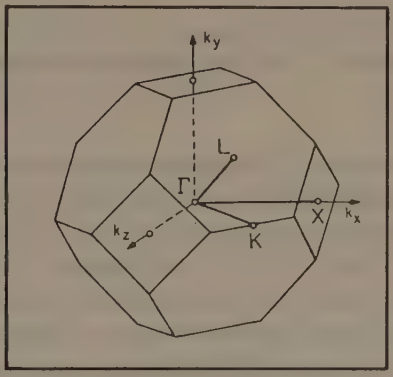


Abb. 3.2: Erste Brillouin-Zone einer fcc-Struktur mit dem höhersymmetrischen Punkt

Die Anzahl der Gitterbausteine in der Wigner-Seitz-Zelle bestimmt die Anzahl der möglichen Gitterschwingungen. Befinden sich p Atome in dieser primitiven Elementarzelle, dann liefert die Phononendispersionsbeziehung, ω-Frequenz als Funktion von k-Wellenvektor, 3p Äste. Davon sind 3 akustische Schwingungen, die charakterisiert sind, dadurch daß bei langwelligen Anregungen (bei kleinem $\vec{k}$) das Gitter als Ganzes schwingt. In dem Grenzfall $\vec{k} \to 0$ gehen die Schwingungen in eine einfache Parallelverschiebung des ganzen Gitters über. Die Dispersionsbeziehung ist also von der Form $\omega \propto \vec{k}$ und charakteristisch für eine Schallwelle. Die übrigen 3p-3 Äste entsprechen den höherenergetischen optischen Schwingungen, die die Schwingungen der Moleküle oder Atomgruppen beinhalten. Im Grenzfall $\vec{k} = 0$ bleibt der Schwerpunkt der Zelle in Ruhe. Wegen ihrer großen Wellenlängen können die optischen Moden in Kristallen mit den

elektromagnetischen Strahlungen wechselwirken und sind für charakteristische optische Eigenschaften solcher Kristalle verantwortlich.

Im Fall von A_2MX_6-Verbindungen mit einfachen Alkalimetallen als Kation ergeben sich in der kubischen Hochtemperaturphase folgende Zweige:

3 akustische Zweige, 1 davon ist longitudinal und
2 sind transversale und
24 optische Zweige.

Die Normalschwingungen können durch eine gruppentheoretische Methode, die Faktorgruppenanalyse, in irreduziblen Komponenten ausreduziert und klassifiziert werden. Bradley [10], O'Leary und Wheeler [11] und Atkins und Mitarbeiter [12]. Man erhält für den Γ-Punkt der Brillouin-Zone ($\vec{k} \to 0$) aus dem semidirekten Produkt $O_h^5 = O_h \wedge T^{fcc}$ (T ≡ Translationsgruppe des fcc Gitters) die kleine Punktgruppe O_h mit den reinen Rotationen und Spiegelungen (T ≡ O). Die Ergebnisse der Faktorgruppenanalyse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt, nach Florian [13].

A_2MX_6 - O_h	Total	Translation	Rotation	akustische	Vibration		Aktivität
A_{1g}	1	0	0	0	1	xx+yy+zz	Raman
A_{2g}	0	0	0	0	0		
E_g	1	0	0	0	1	xx+yy-2zz,xx+yy	Raman
T_{1g}	1	0	1	0	0	Rotation	Silent
T_{2g}	2	1	0	0	1	xy,yz,zx	Raman
A_{1u}	0	0	0	0	0		
A_{2u}	0	0	0	0	0		
E_u	0	0	0	0	0		
T_{1u}	4	1	0	1	2	x,y,z	IR
T_{2u}	1	0	0	0	1		

Tab. 1:
Ergebnisse der Faktorgruppenanalyse: Anzahl der Normalschwingungen am Γ-Punkt der Brillouin-Zone für A_2MX_6 Verbindungen mit kubischer Hochtemperaturstruktur

Aus der Tabelle 1 erhält man insgesamt 27 mögliche Schwingungen wenn man beachtet, daß eine A-Schwingung einfach, eine E-Schwingung zweifach und eine T-Schwingung dreifach entartet ist, d.h., A eine dimensionale, E eine zweidimensionale und T eine dreidimensionale Darstellung bezeichnet. g bzw. u geben das Symmetrieverhalten der Schwingungen bezüglich Inversion an.

Die 27 Normalschwingungen der A_2MX_6 Verbindungen verteilen sich jeweils auf die internen Vibrationen und Rotationen, die denen des $[MX_6]^{2-}$ Oktaederkomplex entsprechen und auf die externen Gitterschwingungen, die Schwingungen des A-Untergitters. Für den Γ-Punkt ($\vec{k} = 0$, O_h) erhält man:

- 21 optische Moden der $[MX_6]^{2-}$-Oktaeder

  A_{1g} , E_g , T_{2g} , $^3T_{1u}$, T_{2u} , T_{1g}

Davon sind:

- 15 reine interne Oktaedermoden: A_{1g}, E_g, T_{2g}, $^2T_{1u}$, T_{2u}
- 1 Rotationsmode T_{1g}
- 1 Translationsmode T_{1u}

plus

- 1 externe optische Mode T_{2g}
- 1 akustische Mode T_{1u}

Ramanaktiv, sowohl in der kubischen als auch in der niedersymmetrischen Phase, sind nur die A_{1g} - E_g und T_{2g} Moden. Die Eigenvektoren der Normalmoden lassen sich ebenfalls gruppentheoretisch bestimmen. Die Abbildung 3.3 zeigt die Eigenvektoren für die optischen Moden der einzelnen Gitterbausteine am Γ-Punkt der Brillouin-Zone.

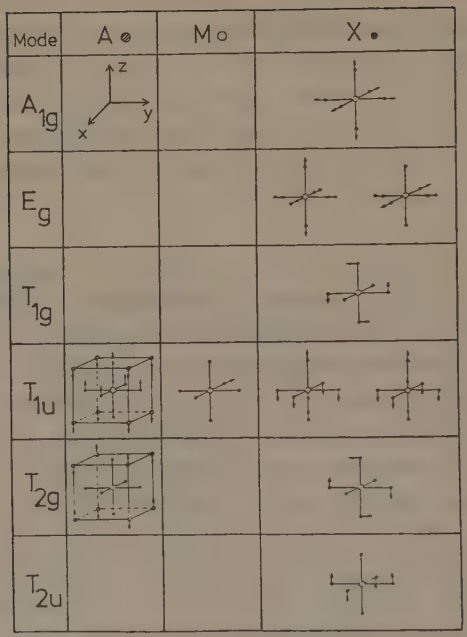


Abb. 3.3: Eigenvektoren für die optischen Moden der A_2MX_6-Verbindungen in der kubischen Hochtemperaturphase.

Zusätzlich zu denen in Abbildung 3.3 angegebenen dreidimensionalen Darstellungen ergeben sich je zwei weitere orthogonale Lösungen bezüglich der Eigenvektoren bei einer dreizähligen Drehung um die [111]-Achse.

3.2 Normalmoden in kubischem A_2MX_6 mit NH_4^+-Molekül als Kation

Das Alkalimetall in den A_2MX_6-Verbindungen wird durch ein Ammoniummolekül ersetzt. Die resultierende Verbindung besitzt noch eine kubisch-flächenzentrierte Struktur der Raumgruppe O_h^5 in der Hochtemperaturphase. Der Aufbau der Wigner-Seitz-Zelle entspricht der in Abbildung 3.1 dargestellten Form, mit dem Unterschied, daß anstatt des Alkali-Atoms ein NH_4^+-Molekül das Zentrum der Zelle besetzt. In dieser Zelle befinden sich 17 Atome, die 51 Schwingungen in der Nähe des Γ-Punktes entsprechen. Davon unterscheidet man zwischen 3 akustischen Schwingungen und 48 optischen Schwingungen. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Faktorgruppenanalyse für die $(NH_4)_2MX_6$ Kristalle zusammengestellt.

Tabelle 2: Ergebnisse der Faktorgruppenanalyse: Anzahl der Normalschwingungen am Γ-Punkt der Brillouin-Zone für $(NH_4)_2MX_6$-Verbindungen mit kubischer Hochtemperaturstruktur

$(NH_4)_2MX_6$-O_h	Total	Translation	Rotation	akustische	Vibration		Aktivität
A_{1g}	2	0	0	0	2	xx+yy+zz	Raman
A_{2g}	0	0	0	0	0		
E_g	2	0	0	0	2	xx+yy-2zz,xx+yy	Raman
T_{1g}	2	0	2	0	0	Rotation	Silent
T_{2g}	4	1	0	0	3	xy,yz,zx	Raman
A_{1u}	0	0	0	0	0		
A_{2u}	1	0	0	0	1		
E_u	1	0	0	0	1		
T_{1u}	6	1	0	1	4	x,y,z	IR
T_{2u}	2	0	1	0	1		

Es wird betont, daß man aus der Tabelle 2 insgesamt 51 mögliche Schwingungen erhält unter der Berücksichtigung der Entartungen der A-, E- und T-Moden. Bei der Verteilung der Schwingungen erhält man:

- die schon genannten 21 optischen Moden der $[MX_6]^{2-}$-Oktaeder
  A_{1g}, E_g, T_{2g}, $3T_{1u}$, T_{2u}, T_{1g}

davon, die 15 reinen internen Oktaedermoden, A_{1g}, E_g, T_{2g}, $2T_{1u}$, T_{2u} und

- 1 Rotationsmode T_{1g}
- 1 Translationsmode T_{1u}

- die 21 reinen internen Moden des NH_4^+-Moleküls:
  A_{1g}, E_g, $2T_{2g}$, T_{2u}, A_{2u}, E_u, $2T_{1u}$
- 1 Rotationsmode T_{1g}

und

- 1 externe optische Mode T_{2g}
- 1 akustische Mode T_{1u}

Das freie NH_4^+-Molekül hat T_d Symmetrie und besitzt 9 interne Vibrationsmoden und sie sind mit den dazugehörenden Eigenvektoren in der Abbildung 3.4 nach [13] zu setzen.

Die erste Mode ν_1 zeigt die vollkommene symmetrische Schwingung mit der Symmetrie A_1, die Atomschwingung. ν_2 hat die Symmetrie der zweifach entarteten E_g Mode. Bei dieser Mode wird angenommen, daß die Protonen sich so bewegen, als ob sie sich auf der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius gleich dem N-H Abstand befänden. Beide Moden ν_3 und ν_4 haben die Symmetrie der dreifach entarteten T_{2g}. ν_3, die hochenergetische Schwingung, stellt eine asymmetrische N-H-Streckung dar, während ν_4, die niederenergetische Schwingung, der N-H Bindung darstellt.

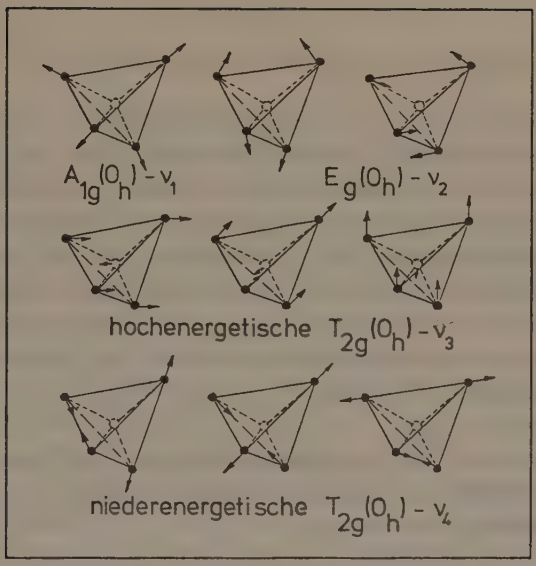


Abb. 3.4: Eigenvektoren für die Vibrationsmoden des NH_4^+-Moleküls mit T_d Symmetrie

4. Temperaturabhängigkeit der Ramanlinien

4.1 Linienlage, Linienbreite und Intensität

Die Halbwertsbreite, die Frequenzverschiebung und die Intensität einer Ramanlinie sind eine Funktion der Temperatur. Die experimentellen Evidenzen zeigen, daß die Linienbreite bei wachsender Temperatur zunimmt, während die Linienlage sich zu niedrigeren Frequenzen verschiebt; dabei wächst die integrale Intensität der Linie. Die Intensitätsänderung ist eine Folge der temperaturabhängigen Besetzungszahlen der Phononenzustände und soll am Ende dieses Abschnitts diskutiert werden.

Die Linienbreite und Frequenzverschiebung der Ramanlinie haben ihre Ursache in anharmonischen Effekten und werden im folgenden kurz behandelt.

Bei der Betrachtung der potentiellen Wechselwirkungsenergie in der harmonischen Näherung sind die Ruhelage des Gitters und die Phononenfrequenzen temperaturunabhängig. Die potentielle Energie wird nach Potenzen der momentanen Auslenkung entwickelt und nur das erste nicht verschwindende Glied mitgenommen. Dementsprechend läßt sich der Hamilton Operator in einer Summe unabhängiger Anteile zerlegen, die die Form der Hamilton-Operatoren harmonischer Oszillatoren haben. Die Wirkung eines anharmonischen Potentials auf die physikalischen Eigenschaften des Gitters führt auf die wichtigen anharmonischen Effekte wie die thermische Ausdehnung, die Abhängigkeit der elastischen Konstanten vom Druck und von der Temperatur, die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme im Hochtemperaturbereich und die Temperaturabhängigkeit des Vibrationsspektrums.

Die Gleichung für die potentielle Energie läßt sich schreiben:

$$U = U^{(2)} + \sum_{n\geq 3} U^{(n)}$$

$\sum_{n\geq 3} U^{(n)}$ → anharmonisches Potential.

Aus der Mitnahme höherer anharmonischer Glieder in der Entwicklung der potentiellen Energie folgt eine Wechselwirkung zwischen den Phononen, d.h., ein Phonon wird nach endlicher Zeit in zwei andere Phononen zerfallen. Außerdem wird ein Beitrag zur Phononenenergie geliefert. Also, die Anharmonizität verursacht eine Frequenzverschiebung (Energieänderung) $\Delta(\vec{k},j)$ und eine endliche Halbwertsbreite $\Gamma(\vec{k},j)$ der Ramanlinie, die der Dämpfung der Gitterschwingung entspricht. $1/\Gamma_k$ ist die Lebensdauer eines Phonons. Die Ausdrücke für $\Delta(\vec{k},j)$ und $\Gamma(\vec{k},j)$ wurden von Maradudin und Fein [14] sowie von Cowley [15] mit allgemeinem Kraftkonstanten-Modell für ein System gekoppelter anharmonischer Oszillatoren, deren angeregten Zustände eine endliche Lebensdauer haben, berechnet. Die Ergebnisse lauten:

$$\Delta(\vec{k},j) = \frac{\hbar}{8N\omega_{\vec{k}j}} \sum_{\vec{k},j_1} \frac{|\phi(-\vec{k}j,\vec{k}j,\vec{k}_1j_1,-\vec{k}_1j_1)|^2}{\omega_{\vec{k}_1j_1}} (2n_1+1) +$$

$$+ \frac{\hbar}{16N\omega_{\vec{k}j}} \sum_{\substack{\vec{k}_1j_1 \\ \vec{k}_2j_2}} \frac{|\phi(-\vec{k}j,\vec{k}_1j_1,\vec{k}_2j_2)|^2}{\omega_{\vec{k}_1j_1}\ \omega_{\vec{k}_2j_2}} \Delta(\vec{k}_1+\vec{k}_2-\vec{k}) \times$$

$$\times\{(n_1+n_2+1)\ [P(\frac{1}{\omega-\omega_1-\omega_2}) - P(\frac{1}{\omega+\omega_1+\omega_2})] +$$

$$+ (n_1-n_2)\ [P(\frac{1}{\omega-\omega_1+\omega_2}) - P(\frac{1}{\omega-\omega_1+\omega_2})]\} \qquad (1)$$

und

$$\Gamma(\vec{k}j) = \frac{\pi\hbar}{16N\omega_{\vec{k}j}} \sum_{\substack{\vec{k}_1j_1 \\ \vec{k}_2j_2}} \frac{|\phi(-\vec{k}j,\vec{k}_1j_1,\vec{k}_2j_2)|^2}{\omega_{\vec{k}_1j_1}\ \omega_{\vec{k}_2j_2}} \Delta(\vec{k}_1+\vec{k}_2-\vec{k}) \times$$

$$x\{(n_1+n_2+1)[\delta(\omega-\omega_1-\omega_2)-\delta(\omega+\omega_1+\omega_2)] +$$

$$+ (n_1-n_2)[\delta(\omega+\omega_1-\omega_2)-\delta(\omega-\omega_1+\omega_2)]\} \qquad (2)$$

Die "ϕ" sind die Fouriertransformierten der kubischen Koeffizienten in der Entwicklung der potentiellen Energie des Gitters. Die ω_i sind die zu den $\vec{k}_{i j_i}$ gehörigen Frequenzen und $n_i=[\exp(\hbar\omega_{\vec{k}_{i j_i}}/kT)-1]^{-1}$ ist die thermische Besetzungszahl. P bedeutet den Cauchy-Hauptwert. $\Delta(\vec{k}+\vec{k}_1+\vec{k}_2)$ entspricht der Wellenzahlerhaltung und hat die folgenden möglichen Werte:

$$\Delta(\vec{k}+\vec{k}_1+\vec{k}_2) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } \vec{k}+\vec{k}_1+\vec{k}_2 \neq 0 \\ 1 & \text{wenn } \vec{k}+\vec{k}_1+\vec{k}_2 = 0 \quad \text{oder} \end{cases}$$

gleich einer primitiven Translation in reziprokem Gitter.

Die Interpretation der Gleichungen für $\Gamma(\vec{k},j)$ und $\Delta(\vec{k},j)$ nach der 3 Phononen Wechselwirkung ist relativ einfach. Das Glied:

$$(n_1+n_2+1)[-\delta(\omega+\omega_1+\omega_2)]$$

ist eine gleichzeitige Absorption von allen 3 Phononen. Es gibt dann keine Energieerhaltung und muß vernachlässigt werden; das Glied

$$(n_1+n_2+1)[\delta(\omega-\omega_1-\omega_2)]$$

ist der Zerfall von einem Phonon in 2 Phononen mit kleinerer Energie; es ist für Γ und Δ bei tieferer Temperatur verantwortlich.
Die Glieder:

$$(n_1-n_2)[-\delta(\omega-\omega_1+\omega_2)] \text{ und}$$
$$(n_1-n_2)[\delta(\omega+\omega_1-\omega_2)]$$

sind äquivalent wegen Vertauschung der Indizes $1\leftrightarrow 2$ und be-

deuten Streuung von thermischen Phonon durch das beobachtete Phonon. Normalerweise der Streuungsprozeß ist von dem Absorptionsprozeß abgezogen.

Bei tiefer Temperatur $n_i \to 0$ und nur der Zerfall trägt zur Anharmonizität bei. Die Zahl von Prozessen, die zur Dämpfung beitragen, ist wegen der Energieerhaltung verkleinert.

Bei höherer Temperatur $n_i \to kT/\hbar\omega$ und es bestehen zahlreiche Wechselwirkungsmöglichkeiten.

Zur Lebensdauer des optischen Phonons $\omega(\vec{0},j)$ tragen also nur solche Prozesse bei, die unter Energie- und Wellenzahlerhaltung ablaufen. Diese Bedingungen schränken die Zahl der möglichen Prozesse stark ein. Es wird weiter vorausgesetzt, daß die optische Schwingung $(\vec{0},j)$ nur an Schwingungen mit kleineren Phononenenergie koppelt. Dann trägt nur der Term $\propto \delta(\omega-\omega_1-\omega_2)$ in (4.2) zur Lebensdauer bei, und es gilt:

zur Linienbreite $\Gamma(\vec{0},j)$ des optischen Phonons tragen nur die Schwingungen $(\vec{k}_1,j_1)$, $(\vec{k}_2,j_2)$ mit

$$\vec{k}_1+\vec{k}_2 = \vec{0}, \quad \text{also} \quad \vec{k}_1 = -\vec{k}_2 = \vec{k} \quad \text{und}$$
$$\hbar\omega(\vec{k},j_1)+\hbar\omega(-\vec{k},j_2) = \hbar\omega(\vec{0},j) \quad \text{bei: Schulz [16].}$$

Als Folge ist

$$\Gamma(\vec{0},j) = \sum_{\vec{k}j_1 j_2} \Gamma^{(0)}_{\vec{k}j_1 j_2} \left[1+\bar{n}(\vec{k}j_1)+\bar{n}(-\vec{k}j_2)\right] \qquad (3)$$

wobei

$$\Gamma^{(0)}_{\vec{k}j_1,j_2} = \frac{\pi\hbar}{16N\omega(\vec{0},j)} \frac{|\phi(\vec{0},\vec{k},-\vec{k})|^2}{\omega(\vec{k},j_1)\omega(-\vec{k},j_2)} \qquad 4)$$

Es ist

$$\bar{n} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T}$$

damit folgt für

$$\Gamma(\vec{0},j) = 2 \sum_{\vec{k}j_1j_2} \Gamma^{(0)}_{\vec{k}j_1j_2} \{\coth \frac{\hbar\omega(\vec{k},j_1)}{2k_B T} + \coth \frac{\hbar\omega(-\vec{k},j_2)}{2k_B T} \quad (5)$$

Ein Spezialfall ist die Kopplung der optischen Schwingungen allein an die Schwingungen der j'-ten Dispersionsfläche. Dann ist wegen $\omega(-\vec{k},j') = \omega(\vec{k},j')$

$$\Gamma(\vec{0},j) = 4 \sum_{\vec{k}j'} \Gamma_{\vec{k}j'j'}(0) \coth \frac{\hbar\omega(\vec{k},j')}{2k_B T} \quad (6)$$

Die Summe wird durch ein Integral über alle erlaubten $\vec{k}$-Vektoren ersetzt und der Mittelwertsatz angewandt, so gilt:

$$\Gamma(\vec{0},j) = \Gamma(0) \frac{1}{2} \coth \frac{\hbar\omega(\vec{k},j')}{2k_B T}$$

oder

$$\Gamma(\vec{0},j) = \Gamma(0) \left(1 + \frac{2}{e^x - 1}\right) \quad (7)$$

wobei

$$x = \frac{\hbar\omega(\vec{0},j)}{k_B T}$$

$\Gamma(\vec{0},j)$ ist die Linienbreite bei einer bestimmten Temperatur T und $\Gamma(0)$ die temperaturabhängige Linienbreite bei T = OK wegen des zwei Phononen Zerfalls. Das zu der Linie gehörende Phonon zerfällt in zwei akustische Phononen mit halber Energie und entgegengesetztem Wellenvektor.

Zur Behandlung der temperaturabhängigen Intensitätsverhalten von Fundamentalschwingungen wird die Gesamtwellenfunk-

tion, die den Schwingungszustand des Kristalls beschreibt, berücksichtigt. Sie lautet

$$|\psi_v\rangle = |n_1, n_2, \ldots, n_k\rangle$$

wobei die n_i die Besetzungszahl des der Schwingung zugeordneten Oszillators mit der Energie $\hbar\omega_i$ darstellt. Die Anregung einer Schwingung $v \to w$ wird durch Übergangsmatrixelemente des folgenden Typs beschrieben:

$$\langle\psi_w|Q_k|\psi_v\rangle \propto \langle n_1,\ldots,n_k+1,\ldots n_1|Q_k|n_1,\ldots,n_k,\ldots n_1\rangle \qquad (8)$$

Hierbei bedeuten:

Q_k : Normalkoordinate der angeregten Schwingung

$|\psi_v\rangle$ und $|\psi_w\rangle$: die Anfangs- und Endvibrationseigenzustände beschreiben und zwar als Produkte der zu den einzelnen Normalschwingungen gehörenden Wellenfunktionen:

$$|\psi_v\rangle = |\psi_{v_1}(Q_1) \quad \ldots\ldots \psi_{v_{3N-6}}(Q_{3N-6})\rangle$$

Die ψ_{v_k}'s bilden einen orthonormalen Satz von Eigenfunktionen.

In vereinfachter Schreibweise unter Anwendung der Tatsache, daß Q_k nur auf n_k wirkt und die n_i ein vollständiges System orthonormierter Funktion bilden, kann man die Gleichung (8) folgendermaßen schreiben:

$$\langle\psi_w|Q_k|\psi_v\rangle \propto \langle n_k+1|Q_k|n_k\rangle \qquad (9)$$

Nach Donovan [17] lassen sich die Q_k durch die Erzeuger- und Vernichteroperatoren b_k^+ und b_k mit folgender Definition ersetzen:

$$Q_k(t) = \left(\frac{\hbar}{2\omega_k}\right)^{1/2} \left(b_k e^{-i\omega_k t} + b_{-k}^{+} e^{i\omega_k t}\right) \tag{10}$$

wobei das k für einen Satz von Quantenzahlen j und k steht, mit:

j = Schwingungstyp

$\vec{k}$ = Wellenvektor

für $\vec{k} = 0$ gilt offensichtlich $b_k = b_{-k}$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist somit mit der Definition

$$Q_k(0) = Q_k$$

$$\begin{aligned} W \propto \langle n_k+1|Q_k|n_k\rangle &\propto \langle n_k+1|b_k+b_k^{+}|n_k\rangle \\ &= \langle n_k+1|b_k|n_k\rangle + \langle n_k+1|b_k^{+}|n_k\rangle \\ &= (n_k+1)^{1/2} \end{aligned} \tag{11}$$

mit

$$b_k|n_k\rangle = n_k^{1/2}|n_k-1\rangle$$
$$b_k^{+}|n_k\rangle = (n_k+1)^{1/2}|n_k+1\rangle$$

Die ausgesandte Stokesintensität ist

$$I \propto |W|^2 \propto \langle n_k\rangle + 1 \tag{12}$$

$\langle n_k\rangle$ ist die thermisch gemittelte Anzahl der bei der Temperatur T schon angeregten Schwingungen des Typs k. Dieser thermische Mittelwert läßt sich nach Methoden der Thermodynamik ausrechnen und man erhält die bekannte Bose-Einstein-Verteilung:

$$\langle n_k\rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/k_B T} - 1}$$

Für die Antistokesintensität der Fundamentalschwingung erhält man:

$$|n_k> \rightarrow |n_k-1>$$

$$W \propto <n_k-1|b_k+b_k^+|n_k>$$

$$I \propto <n_k> \qquad (13)$$

Die Gleichungen (12) und (13) entsprechen dem Ein-Phononprozess. Für die Zwei-Phononenprozesse lauten die Berechnungen:

Zwei-Phononenaddition: $I \propto (<n_1>+1)(<n_2>+1)$ - Stokes

$I \propto <n_1><n_2>$ - Antistokes

Zwei-Phononendifferenz $I \propto (<n_1>+1)<n_2>$ - Stokes

$I \propto <n_1>(1+<n_2>)$ - Antistokes

Wegen der Möglichkeit einer sehr genauen Relationsmessung ist das Verhältnis der Intensitäten der Stokes (I_s) und Antistokes (I_{AS}) Linie von großer Bedeutung.

Dieses Verhältnis zeigt folgende Temperaturabhängigkeit

$$\frac{I_S}{I_{AS}} \propto \exp[\ (\hbar\omega/k_B T)] \qquad (14)$$

Das Intensitätsverhältnis zeigt bei allen Prozessen den gleichen Verlauf.

4.2 Einfluß der gehinderten Rotation auf Lage und Breite der Ramanlinien

Molekulare Komplexe wie NH_4^+ oder MX_6^{2-} in $(NH_4)_2MX_6$ besitzen mehrere gleichwertige Lagen im Kristall, die sich jeweils durch eine Drehung um einen diskreten Winkel um eine Symmetrieachse des Moleküls unterscheiden. Eine 90^o Drehung des MX_6^{2-}-Oktaeders um seine 4-zählige Oktaederachse bringt z.B. den Oktaeder von einer in eine andere äquivalente Lage. Den Vorgang, der durch die thermische Bewegung des Gitters ermöglicht wird und statistisch erfolgt, bezeichnet man als gehinderte Rotation. Die Linienbreiten und Frequenzen von Ramanmoden können durch eine gehinderte Rotation modifiziert werden und zeigen dann ein charakteristisches Temperaturverhalten, daß sich den in Abschnitt 4.1 behandelten Prozessen überlagert.

Theoretische Studien zum Einfluß der gehinderten Rotation auf die Ramanstreuung im Festkörper gibt es bisher nur in Ansätzen (Ivanov [18]), so daß sich die folgenden Ausführungen auf qualitative Betrachtungen beschränken. Im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung und experimentell nachweisbar waren Effekte der gehinderten Rotation in den Ammoniumhexahalogenometallaten. Ursache hierfür ist die geringe Barriere ($U_R \approx 600$ K) gegenüber einer gehinderten Rotation des NH_4^+-Ions um seine 3-zählige Achse; Strange und Terenzi [19]. Im Vergleich dazu beträgt die Aktivierungsenergie für die 90^o-Drehung eines MCl_6^{2-}-Oktaeders größenordnungsmäßig 10^4 K; Dimitropoulos und Pelzl [20].

4.2.1 Die gehinderte Rotation des NH_4^+-Ions

Die gehinderte Rotation des Ammonium Ions in verschiedenen Hexachlorometallaten wurde mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung (Prager et al. [3]), der protonmagnetischen Resonanz (Svare et al. [21] und Punkkinen et al. [22]) und der Kernquadrupolresonanz (Dimitropoulos und Pelzl [23]) untersucht. Das Hauptinteresse der Arbeiten [3], [21] und [22] galt dem Tunnelverhalten bei tiefen Temperaturen ($T \leq 20$ K). Gegenstand der folgenden Diskussion ist die klassisch gehinderte Rotation ($T > 20$ K). Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Potentialverlauf bei Rotation um die 3-zählige Achse des NH_4^+-Ions.

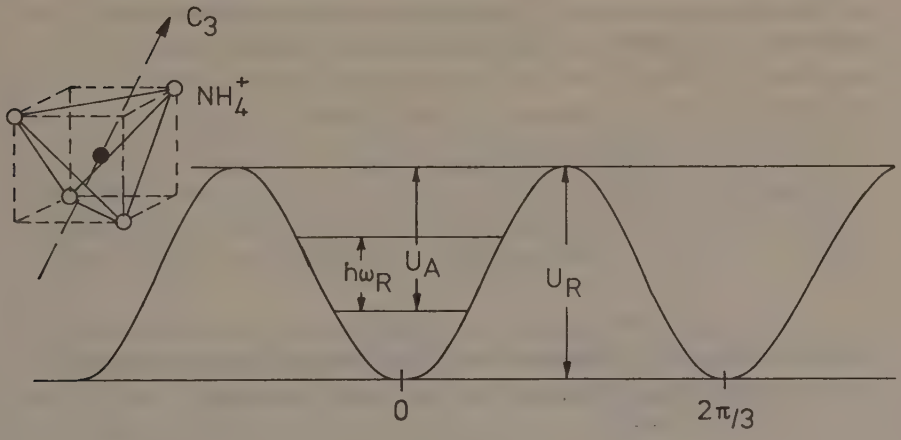


Abb. 4.1: Schematischer Potentialverlauf bei Rotation um die 3-zählige Achse des NH_4^+-Ions

U_R und U_A bezeichnen die Höhe der Rotationsbarriere und die Aktivierungsenergie. Der aus Neutronenstreuung bestimmte Wert U_A in $(NH_4)_2SnCl_6$ beträgt $U_A = 600$ K, nach [3]. $\hbar\omega_R$ entspricht dem Energiequant einer Librationsanregung vom Grund-

zustand. Da $\hbar\omega_R \simeq 100\ cm^{-1}$ und damit vergleichbar mit U_R ist, muß eine starke Anharmonizität des Potentials angenommen werden. Allerdings gibt es keine Hinweise darüber, ob die Librationsniveaus mit steigender Quantenzahl enger oder weiter auseinanderliegen. Die Wahrscheinlichkeit für eine gehinderte Rotation um den Winkel $2\pi/3$ ist proportional der Wahrscheinlichkeit das Molekül in einem Zustand am Potentialgipfel anzutreffen:

$$W_R = \frac{3}{\tau_F} e^{-\Delta H_A/kT} \qquad (15)$$

τ_F ist die Zeit, die das Molekül für eine freie Rotation um seine 3-zählige Achse benötigt. ΔH_A bezeichnet die Aktivierungsenthalpie, die über die Beziehung $\Delta H_A = U_A + P_t \cdot \Delta V_A$ mit der Aktivierungsenergie U_A und dem Aktivierungsvolumen ΔV_A verknüpft ist; Anderson und Slichter [24]. Für die weitere Behandlung wird die realistische Annahme gemacht, daß $\Delta H_A \simeq U_A$. Mit der Abkürzung $\tau_o = \tau_F/3$ folgt:

$$W_R = \frac{1}{\tau_o} e^{-U_A/kT}$$

oder

$$\tau_R = \tau_o e^{U_A/kT} \quad . \qquad (16)$$

Hierbei bedeutet τ_R die Residenzzeit während der das Molekül in einer Gleichgewichtsposition verharrt.

4.2.2 Ramanstreuung und gehinderte Rotation

Die Bewegung der gehinderten Rotation modifiziert den Raman-effekt des betreffenden Molekülions. Allerdings können auch die Ramanmoden anderer Molekülionen gestört werden. Dieser intermolekulare Effekt wurde u.a. erstmals an den $(NH_4)_2MX_6$ Verbindungen beobachtet, wo die Ammoniumdynamik eine anomale Linienverbreiterung der internen T_{2g}-Mode des MX_6-Oktaeders hervorruft; Florian [13]. Die intermolekulare Wechselwirkung, diese ist im vorliegenden Fall die Störung der internen NH_4^+-Moden durch die NH_4^+-Rotation, beeinflußt die Ramanstreuung über zwei Mechanismen: (i) Störung der Phasenkorrelation der Schwingungen in 2 äquivalenten Lagen und (ii) Änderung der Schwingungsamplituden durch Energieabgabe an das Gitter. In beiden Fällen nimmt die Linienbreite mit der thermischen Aktivierung der gehinderten Rotation zu:

$$\Gamma(T) = \Gamma_o + \Gamma_1 \, e^{-U_A/kT} \qquad (17)$$

Γ_o bezeichnet die durch andere Prozesse hervorgerufene Verbreiterung, die entsprechend Abschnitt 4.1 ebenfalls temperaturabhängig sein kann. Eine Aussage über den Mechanismus liefert nur Γ_1 und dessen Polarisationsabhängigkeit.

Im Falle von molekularer Flüssigkeit wird nur der depolarisierte Anteil des Ramantensors von Phasenrelaxationen durch Rotationsdiffusionsvorgängen beeinflußt; Bartoli und Litovitz [25]. Hier zeigt eine totalsymmetrische Schwingung wie die A_{1g}-Mode keine Linienverbreiterung.

Im Festkörper sind die Verhältnisse komplizierter, da eine lokale Phasenstörung z.B. durch die gehinderte Rotation eines NH_4^+-Ions die Wellenzahlerhaltung bricht und damit auch eine Energierelaxation an das Gitter möglich wird.

Die Mittenfrequenz der Ramanmode sollte ebenfalls ein Arrhenius-

verhalten wie die Linienbreite aufweisen, wenn nur der Anteil der gehinderten Rotation in Betracht gezogen wird. Allerdings ist bei den hier untersuchten Systemen die Frequenzverschiebung mit der Temperatur so klein, daß eine Analyse im Hinblick auf das funktionale Verhalten nicht durchführbar war.

4.3 Thermodynamische Betrachtungen der Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenz

Die Temperaturabhängigkeit der Gitterschwingungen setzt sich aus einem mit der Volumenänderung verknüpften impliziten Beitrag und einem expliziten Anteil zusammen. Der explizite Anteil wird von Schwingungsamplitudenänderungen, d.h. Phononenbesetzungszahl in der Gleichgewichtslage, hervorgerufen.

Die Phononenenergien sind Funktionen der thermodynamischen Zustandsgrößen p, V, T, d.h. $\omega = f(p,V,T)$. Die Zustandsgrößen sind über die Zustandsgleichung $F(p,T,V) = 0$ miteinander verknüpft. Man kann also nur 2 von ihnen unabhängig voneinander variieren. Die funktionale Abhängigkeit reduziert sich damit auf die äquivalenten Berechnungen.

$$\omega = f_1(p,T) \quad (18) \qquad p = g_1(V,T) \quad (21)$$
$$\omega = f_2(V,T) \quad (19) \qquad T = g_2(p,V) \quad (22)$$
$$\omega = f_3(p,V) \quad (20) \qquad V = g_3(p,T) \quad (23)$$

mit den totalen Differentialen.

$$d\omega = \left(\frac{\partial\omega}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_p dT \quad (24)$$

$$d\omega = \left(\frac{\partial\omega}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_V dT \quad (25)$$

$$d\omega = \left(\frac{\partial\omega}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial\omega}{\partial V}\right)_p dV \quad (26)$$

und

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \qquad (27)$$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT \qquad (28)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \qquad (29)$$

Die Messung erfolgt bei vorgegebenem Druck, es ändern sich V und T. Die Meßgröße ist also $(\partial\omega/\partial T)p$. Durch Auflösen der Gleichung nach dem isobaren Temperaturkoeffizienten erhält man nach dem Einsetzen von dV in $d\omega(V,T)$

$$d\omega = \left(\frac{\partial \omega}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \omega}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_V dT \qquad (30)$$

Ein Vergleich zwischen (24) und (30) liefert die Identitäten:

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \omega}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad (30a)$$

und

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \omega}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_V \qquad (30b)$$

oder

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_p = \frac{(\partial\omega/\partial p)_T}{(\partial V/\partial p)_T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_V \qquad (31)$$

Weiterhin gelten die Definitionen

$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\kappa_T$: isotherme Volumenkompressibilität

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V \cdot \alpha$: isobare Volumenausdehnungskoeffizient

Unter Verwendung dieser Bezeichnungen erhält man schließlich

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_V - \frac{\alpha}{\kappa} \left(\frac{\partial \omega}{\partial p}\right)_T \qquad (32)$$

Sind die Kompressibilität und der Ausdehnungskoeffizient bekannt, so läßt sich aus Messungen der Druckabhängigkeit und der Temperaturabhängigkeit der explizite Koeffizient $(\partial\omega/\partial T)_V$ bestimmen. Er entspricht der Renormierung der Phononenfrequenz durch die Anharmonische Wechselwirkung entsprechend der Gleichung (1) von Abschnitt 4.1.

Zur Berechnung des impliziten, nur vom Volumen abhängigen, Beitrags wird der Mode-Grüneisen Parameter eingeführt. Die Definition lautet:

$$\gamma_M = - \frac{V}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial V} = - \frac{\partial \ln\omega}{\partial \ln V} \tag{33}$$

Das negative Vorzeichen hat zu bedeuten, daß die Frequenz sich bei zunehmenden Volumen verkleinern. Daraus folgt:

$$\frac{\partial \omega}{\partial V}\Big|_T = - \frac{\omega \gamma_M}{V} \tag{34}$$

Die Umformung mit der Identität 30a und der Definition der isothermen Volumenkompressibilität liefert die Gleichung

$$\frac{\partial \omega}{\partial p}\Big|_T = \omega \gamma_M \kappa \tag{35}$$

Nach Ersetzen in der Gleichung 32 folgt:

$$\frac{\partial \omega}{\partial T}\Big|_p = \frac{\partial \omega}{\partial T}\Big|_V - \omega \gamma_M \alpha \tag{36}$$

Im Tieftemperaturbereich $\hbar\omega >> kT$, ist der Term $\frac{\partial \omega}{\partial T}\Big|_V$ sehr klein im Vergleich zum Beitrag des Ausdehungskoeffizienten α. Damit folgt für $T << \hbar\omega/k$:

$$\frac{\partial \omega}{\partial T}\Big|_p = - \alpha \omega \gamma_M \tag{37}$$

und

$$\omega(T) = \omega(0)\, e^{-\int \gamma_M \alpha dT} = \omega(0)(1 - \int \gamma_M \alpha dT)$$

$\omega(T)$ und $\omega(0)$ seien die Phononenfrequenzen bei der Temperatur T und bei T = 0 K.

γ_M ist nur schwach temperaturabhängig, dann

$$\omega(T) = \omega(0) \left(1 - \gamma_M \int_0^T \alpha dT\right) \tag{38}$$

α hat einen endlichen Wert für $T \to 0$ K und ist konstant bei hohen Temperaturen.

Für einen kubischen Kristall gilt

$$\alpha \propto \frac{\kappa \bar{\gamma}}{V} C_v(T)$$

wobei $\bar{\gamma}$ der mittlere Grüneisen Parameter des akustischen Zweiges ist und C_v die spezifische Wärme. Einsetzen in die Gl. (38) liefert

$$\omega(T) = \omega(0) \left(1 - \frac{\gamma_M \kappa \bar{\gamma}}{V} \int_0^T C_v \, dT\right)$$

oder

$$\omega(T) = \omega(0) - \omega(0) \gamma_M \kappa \bar{\gamma} U(T)$$

Damit folgt für den volumenabhängigen Anteil der Frequenzverschiebung

$$\omega(T) - \omega(0) = \delta\omega = -\omega(0) \gamma_M \kappa \bar{\gamma} U(T) \tag{39}$$

Der Grüneisen Parameter kennzeichnet die thermische Gitterausdehnung und ist ein Maß für die Änderung des Potentials der harmonischen Näherung.

Der Ausdruck für die Gesamtverschiebung der Phononenfrequenzen

enthält additiv den expliziten Beitrag, der durch die Anharmonizität verursacht wird. Damit ergibt sich die Gleichung

$$\Delta\omega = \delta\omega + \Delta(\vec{k},j) \tag{40}$$

wobei $\Delta(\vec{k},j)$ die in der Gl. (1) definierte Frequenzverschiebung ist, die dem expliziten Term in Gl. (32) entspricht. Um die Temperaturabhängigkeit der Gesamtfrequenzverschiebung zu diskutieren, wird das Debey'sche Modell angenommen. Dabei lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

Fall a: bei tiefen Temperaturen, d.h.

$$T << \Theta_D \quad ; \quad \Theta_D = \text{Debye'sche Temperatur}$$
$$k\Theta_D = \hbar\omega_D$$

In diesem Temperaturbereich gilt das Debye Gesetz der spezifischen Wärme:

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \tag{41}$$

Die spezifische Wärme der Gitterschwingungen nimmt bei tiefen Temperaturen wie T^3 zu. Dabei ist

$$R = k\, N_A$$
$$N_A = \text{Avogadro Zahl}$$
$$k = \text{Boltzman Konstante}$$

und

$$C_v = \frac{dU}{dT}\Big|_V$$

Integration liefert:

$$U = 58{,}5\, R \frac{T^4}{\Theta_D^3} + U_o = a\, T^4 + U_o \tag{42}$$

Die Ersetzung des U-Wertes in der Gl. (39) führt nach Umformungen zu der Beziehung:

$$\delta\omega = - AT^4 - \delta\omega_o \tag{43}$$

wobei

$$A = -\omega(O)\ \gamma_M \kappa\ \bar{\gamma}\ a$$
$$\delta\omega_o = \omega(O)\ \gamma_M \kappa\ \bar{\gamma}\ U_o$$

Hierbei ist $\delta\omega_o$ der Beitrag der Nullpunktschwingungen. Bei tiefen Temperaturen liefern die Nullpunktschwingungen ebenfalls einen Beitrag zur expliziten Frequenzverschiebung

$$\Delta(\vec{k},j)\big|_{T=0} \equiv \Delta_o(\vec{k},j)$$

aus der Gl. (1). Dann ergibt sich für die Frequenzverschiebung im Temperaturbereich $T << \Theta_D$:

$$\Delta\omega = - AT^4 - \delta\omega_o + \Delta_o(\vec{k},j) \tag{44}$$

Fall b: bei hoher Temperatur,

$$T >> \Theta_D$$

Die spezifische Wärme C_V ist von T unabhängig. Sie hängt nur von der Zahl der Atome im Körper ab.

Also

$$C_V = 3R \quad \Rightarrow \quad U = 3RT$$

Dabei gilt

$$\delta\omega = -\omega(O)\ \gamma_M \kappa\ \bar{\gamma}\ 3RT = -A'T \tag{45}$$

Bei hoher Temperatur ist der anharmonische Beitrag für $\Delta(\vec{k},j)$ proportional zu T, d.h.

$$\Delta(\vec{k},j) \equiv BT$$

Daraus folgt die Gleichung für die Gesamt-Frequenzverschiebung

$$\Delta\omega = -A'T + BT$$

$$\Delta\omega = (-A' + B)T \qquad (46)$$

Abbildung 4.2 zeigt eine schematische Darstellung des Temperaturverlaufs der Frequenzverschiebung der Ramanmoden. Prinzipiell lassen sich alle relevanten Parameter aus einer gemessenen Temperaturabhängigkeit mit Hilfe der durchgeführten Näherung bestimmen.

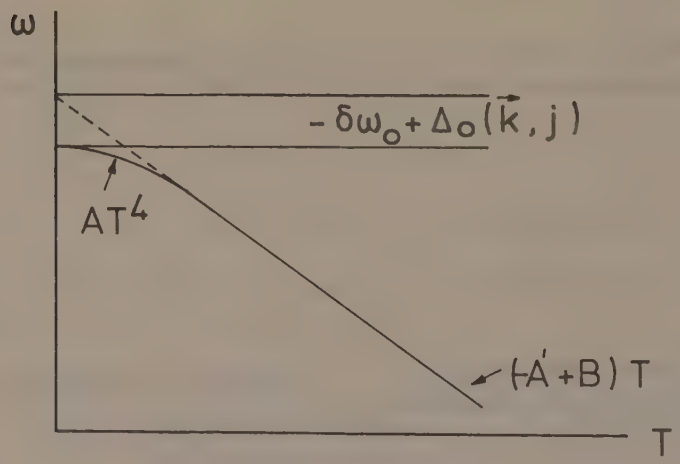


Abb. 4.2: Temperaturverlauf der Frequenzverschiebung der Ramanmoden

Aus den Temperaturverläufen von ω bei tiefen und hohen Temperaturen lassen sich die Koeffizienten A und (B-A') bestimmen. Da im Rahmen des Debye'schen Modells

$$A = \frac{58,5}{3} \frac{A'}{\Theta_D^3} \quad ,$$

können A und B bei Kenntnis der Debyetemperatur Θ_D ermittelt werden. Die Differenz zwischen dem Schnittpunkt der Hochtemperaturgeraden mit der Ordinate für $T \to 0$ und dem gemessenen Wert von $\omega(T \to 0)$ entspricht dem Beitrag der Nullpunktsschwingungen zur expliziten (Δ_o) und impliziten ($\delta\omega_o$) Anteil der Frequenzverschiebung. In der Debyenäherung kann $\delta\omega_o$ mit Hilfe des ermittelten Koeffizienten A berechnet werden, so daß sich aus der gemessenen Nullpunktsverschiebung ein semiempirischer Wert für Δ_o gewinnen läßt.

4.4 Schwingungsanalyse

Für die theoretischen Berechnungen der Schwingungsfrequenzen werden bisher drei verschiedene mikroskopische Modelle benutzt, die sich in der Zahl der berücksichtigten Wechselwirkungen unterscheiden.

1) In der einfachsten Näherung werden die MX_6-Oktaeder als isoliert betrachtet. Diese Molekularnäherung beschreibt die internen Moden, von denen die A_{1g}, E_g und T_{2g} ramanaktiv und die T_{1u}, T_{2u} infrarot sind, relativ genau.

2) Der Einfluß des umgebenden Gitters wird in der 1. Näherung durch Hinzunahme der Wechselwirkungen zwischen den MX_6-Oktaedern und den nächsten Nachbarn, d.h. den Kationen, die das Untergitter bilden, berücksichtigt. Dieses führt zu geringen Korrekturen der inneren Schwingungen des Oktaeders und einer brauchbaren Abschätzung der Frequenzen der externen Moden.

3) Um die Dispersion der Moden beschreiben zu können, müssen

die Wechselwirkungen "aller" Nachbarn in der auch das langreichweitige Coulombpotential eine Rolle spielt, berücksichtigt werden.

In dem von O'Leary und Wheeler [11] entwickelten Modell wird der Oktaeder $[MX_6]^{2-}$ als starr angenommen. Es wird nur die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt, d.h. die Wechselwirkungen bestehen zwischen X-Ionen benachbarter Oktaedern, den Kationen A^+ und den X-Ionen in nächster Umgebung und zwischen den Kationen selbst. Das zentrale Metallion wird von den Halogenliganden abgeschirmt, so daß es keinen Beitrag zur Wechselwirkung liefert.

Ein ähnliches von Berg und Chodos [26] vorgestelltes Modell berücksichtigt die kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen den Atomen, die den $[MX_6]^{2-}$-Oktaeder bilden, die kurzreichweitige Oktaeder-Oktaeder Wechselwirkung und eine zusätzliche kurzreichweitige Oktaeder - Kation Wechselwirkung. Das große rechentechnische Problem dieses Modells ist das Auftreten von zahlreichen Gliedern in der Entwicklung des kurzreichweitigen Potentials. Außerdem liefert die langreichweitigen Coulomb Potentiale noch zusätzliche Terme. Die Potentialgleichung wird nach den inneren Koordinaten entwickelt. Bei diesem Modell müssen 13 Parameter "angefittet" werden.

Die beiden genannten Modelle beschreiben gut die optische und akustische Moden, aber versagen bei der Erklärung der Rotationsmoden, die Moden, die weich werden.

Prandl, Vogt und Reichardt [27] haben das Modell 2 auf K_2SnCl_6 angewandt, um "diffuse streaks", die parallel zur Richtung [001] auf röntgenographische Aufnahme erscheinen, zu beschreiben. Die Ursache solcher "streaks" ist die optische Gitterschwingung der Symmetrie T_{1g} am Γ- und A_{2g} am X-Punkt der Brillouinzone, also die Moden, die weich werden. Sie sind Rotationsmoden, die mit Drehung des Oktaeders $[SnCl_6]^{2-}$ um die Achse,

die parallel zu den "streaks" ist, verknüpft sind. Durch eine Simulation dieser Schwingungsmode durch Torsionsfedern, deren Achse parallel zur Richtung [001] liegt, ist es gelungen, eine quadratische Temperaturabhängigkeit der Librationsfrequenz - ω^2 - von der Wechselwirkung zwischen den Oktaedern in [000] und denen in den gleichen Ebenen, d.h. z = 0 bzw. denen in benachbarten Ebenen mit z = ±1/2. Das Weichwerden dieser Librationsmode verursacht die Phasenumwandlung von K_2SnCl_6 bei T_c = 261 K.

Armstrong und Mitarbeiter [28] haben das von O'Leary and Wheeler vorgestellte Modell weiter entwickelt, d.h. eine Weckselwirkung zwischen zentralem Metallion und Kation eingeführt. Damit ist es möglich geworden, auch die Dispersion der Rotationsmoden gut zu beschreiben.

Beim einfachen Modell von Debeau und Poulet [29] wird der Oktaeder in das Gitter eingebaut, aber die Wechselwirkung Kation-Kation wird als klein und vernachlässigbar betrachtet. Da nicht genügend Daten für kompliziertere Modelle vorlagen, wurde dieses Modell in dieser Arbeit für die Berechnung der Kraftkonstanten benutzt.

Zur Bestimmung der Schwingungsfrequenzen und Normalkoordinaten eines Systems von Atomen benutzt man die von Wilson [30] entwickelte Methode nach der man die Eigenwerte und Eigenvektoren der Matrix GF finden muß. Hierbei ist G die inverse-kinetische Energie-Matrix und F die Matrix der potentiellen Energie.

Die Säkulargleichung ist dann:

$$|GF - E\lambda| = 0 \qquad (47)$$

E ist die Einheitsmatrix und

$$\lambda = 4\pi c^2 \nu^2$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist und ν die Wellenzahl. Diese Gestalt der Säkulargleichung hat den Vorteil, daß man Kraftkonstante mit physikalischer Bedeutung in der F-Matrix benutzt. Eine Schwierigkeit scheint ein System mit unendlicher Zahl von Atomen zu bilden, in dem man eine unendliche Zahl von Koordinaten betrachten müßte. Als Folge hätten G und F eine unendliche Ordnung. Aber für ein Kristallgitter, das Translationssymmetrie besitzt, sind G und F einfache Wiederholungen von endlichen Matrizen. In dem Fall von optischen Schwingungen (Raman und Infrarot aktiven) bekommt man die G- und F-Matrizen, wenn man die Matrizen für eine Bravaiszelle mit den Matrizen, die die Wechselwirkung der benachbarten Zelle darstellen, addiert.

Bei der Normalkoordinaten-Behandlung eines Moleküls muß man in folgenden Schritten vorgehen:

1. Berechnung der F-Matrix:
   Dazu muß man zuerst die innere Koordinate bestimmen und dann die Symmetriekoordinaten wählen:

$$R_j = \sum_k U_{jk}\, r_k \qquad (48)$$

r_k → inneren Koordinaten
U_{jk} → Koeffizient der k-th inneren Koordinaten r_k

   Die Auswahl der Symmetrie-Koordinaten erfolgt unter den folgenden Bedingungen:

   a) Normalisierung: $\sum_k (U_{jk})^2 = 1$

   b) Orthogonalisierung: $\sum_k (U_{jk})(U_{lk}) = 0$

   wobei j und l mit verschiedenen Symmetrie-Koordinaten verknüpft sind.

c) Transformation der Symmetrie-Koordinaten

Eine Symmetrie-Koordinate gehört zu einer irreduziblen Darstellung nach der sie sich transformiert. Im Falle einer nicht entarteten Schwingung transformieren sich die Koordinaten auf zwei Weisen:

$$RS_a = +S_a \qquad \text{symmetrisch,}$$
$$RS_a = -S_a \qquad \text{antisymmetrisch.}$$

Für eine entartete Schwingung transformieren sich die zwei Koordinaten wie

$$RS_a = \alpha\, S_a + \beta\, S_b$$
$$RS_b = \gamma\, S_a + \delta\, S_b$$

oder

$$R(S_a, S_b) = (S_a, S_b)$$

Nun wird die Matrix, die durch die Kraftkonstante gebildet wird, hergeleitet. Dann kann man die F-Matrix nach der Gleichung

$$F = UfU'$$

ermitteln; wobei U die mit den Koeffizienten der Symmetrie-Koordinaten gebildete Matrix ist und U' seine "Transponierte".

2. Berechnung der G-Matrix

Im Fall einer nicht entarteten Schwingung kann die G-Matrix wie folgt geschrieben werden:

$$G_{ji} = \Sigma\, p\, \mu_p\, g_p\, S_j^{(t)} \cdot S_l^{(t)} \qquad (49)$$

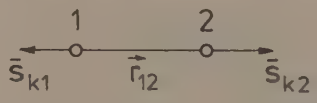
p ist der Satz äquivalenter Atome,
μ_p ist reziprok der Atommasse der t-Atome,
g_p ist die Zahl der äquivalenten Atomen im p-Satz.

S wird als innere Koordinate nach der folgenden Gleichung definiert

$$S_j^{(t)} = \sum_k U_{jk}\, s_{kt} \qquad (50)$$

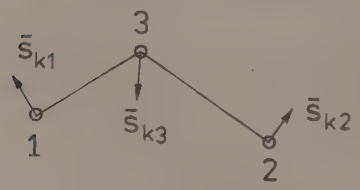
s_{kt} sind die kartesischen Verschiebungskoordinaten, die mit S durch die Koeffizienten U_{jk} verknüpft sind. Die Koeffizienten sind durch die Geometrie des Moleküls bestimmt.

Um die Atomverschiebung zu beschreiben, benutzt man statt der 3 kartesischen Koordinaten ein Vektor ρ_α für jedes Atom α welcher Komponenten längs die 3 Raumrichtungen besitzt. Diese Komponenten sind die Verschiebungskoordinaten s_k. Schließlich erhält man die s_{kt} mit Einheitsvektoren längs den chemischen Bedingungen. Zum Beispiel, wenn S_j die Ausdehnung der Verbindung zwischen den Atomen 1 und 2 darstellt,



$$\vec{s}_{k1} = \vec{e}_{21} = -\vec{e}_{12} \qquad \text{und}$$
$$\vec{s}_{k2} = \vec{e}_{12}$$

Oder im Fall eines 3 atomigen Moleküls, wenn S_j die Vergrößerung des Winkel zwischen den Bindungen darstellt, d.h. $S_j = \Delta\phi$, stellt man fest, daß:



$$\vec{s}_{k1} = \frac{\cos\phi\ \vec{e}_{31} - \vec{e}_{32}}{r_{31}\sin\phi} \qquad (51a)$$

$$\vec{s}_{k2} = \frac{\cos\phi\ \vec{e}_{32} - \vec{e}_{31}}{r_{32}\sin\phi} \qquad (51b)$$

$$\vec{s}_{t3} = \frac{[(r_{31}-r_{32}\cos\phi)\,\vec{e}_{31} + (r_{32}-r_{31}\cos\phi)\,\vec{e}_{32}]}{r_{31}r_{32}\sin\phi} \qquad (52)$$

Die G-Matrix läßt sich dann schreiben:

$$G = U\,g\,U'$$

U und U' sind wie vorher definiert und die G-Matrix ist nach den inneren Koordinaten dargestellt.

Das isolierte MX_6-Molekül hat O_h-Symmetrie mit den drei ramanaktiven A_{1g}-, E_g- und T_{2g}-Moden, zwei infraroten Schwingungen $2T_{1u}$ und einer nicht aktiven Schwingung T_{2u} (s. Abb. 3.3). Man berücksichtigt die Änderung der Bindungslänge und der Winkel zwischen den Bindungen als innere Koordinaten. Baut man den Oktaeder in das Gitter ein, dann müssen zusätzliche innere Koordinaten berücksichtigt werden.

Debeau und Poulet [29] haben die Säkulargleichung $|H^{(\alpha)}-\lambda E|=0$ gelöst, wobei $H^{(\alpha)}$ eine symmetrische Matrix ist und α für die Schwingungstype stellvertretend steht.

Es folgen die Gleichungen:

$$H^{(A_{1g})} = (K + 4F + f + 4K_q a^2)\mu \qquad (53a)$$

$$H^{(E_g)} = (K + 0{,}7F + f + 4K_q a^2)\mu \qquad (53b)$$

$$H^{(T_{2u})} = (2H + 1{,}1F - 4H'' + 4K_q b^2)\mu \qquad (53c)$$

$$H^{(T_{1g})} = 4K_q b^2 \mu \qquad (53d)$$

$$H^{(T_{2g})} = \begin{vmatrix} (4H + 2{,}2F + 4K_q b^2)\mu & -4(\sqrt{2}\mu\mu')K_q b^2 \\ -4(\sqrt{2}\mu\mu')K_q b^2 & 4'(K_M+K_q) \end{vmatrix} \qquad (53e)$$

und

$$H^{(T_{1u})} = \begin{vmatrix} 2\mu_o(K-f+4H+8H''+0{,}4F) & \sqrt{(2\mu_o\mu)}(f-K) & 4\sqrt{(\mu_o\mu)}(-0{,}1F-H-2H'') & 0 \\ \sqrt{(2\mu_o\mu)}(f-K) & \mu(K-f+1{,}8F+4K_q a^2) & -(\sqrt{2})\mu(0{,}9F) & -4K_q a^2\sqrt{(\mu\mu')} \\ 4\sqrt{(\mu_o\mu)}(-0{,}1F-H-2H'') & -(\sqrt{2})\mu(0{,}9F) & \mu(2H+4H''+1{,}1F+4K_q b^2) & -4\sqrt{(2\mu\mu')}K_q b^2 \\ 0 & -4K_q a^2\sqrt{(\mu\mu')} & -4\sqrt{(2\mu\mu')}K_q b^2 & 4K_q\mu' \end{vmatrix}$$

Die K und H stellen die M-X Streckschwingung Kraftkonstante (stretching) bzw. X-M-X Biegeschwingung Kraftkonstante (bending) dar und F ist die abstoßende Kraftkonstante. f berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen zwei entgegengesetzten Bindungen und H" ist die Wechselwirkung zwischen zwei nicht koplanaren Winkeln. K_q ist die Kraftkonstante der Wechselwirkung zwischen einem Kation und einem Halogen.

Die μ, μ' und μ_o sind als inverse Massen des Halogens bzw. des Kations und des Metals definiert. a und b sind die Richtungscosinus der Bindung Kation-Halogen und es gilt die Beziehung

$$a^2 + 2b^2 = 1 \quad ; \quad a << b \; .$$

Der Satz der Gleichungen (53) wird mit den experimentellen Ergebnissen der Raman- und Infrarotfrequenzen gelöst.

5. Raman Messungen an A_2MX_6-Verbindungen

5.1 Experimenteller Aufbau des Ramanexperiments

Die Messungen wurden mit einem konventionellen Ramanspektrometer vom Typ SPEX 14018 durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine HeNe Gas Laser mit 50 mw Ausgangsleistung, der einen Laserstrahl mit der Wellenlänge λ=632,8 nm aussendet. Der Ausgangsstrahl hat einen Durchmesser im Bereich einiger Millimeter, ist scharf gebündelt und zeitlich und räumlich kohärent. Die Spektralbreite der Laserlinie betrug 0,1 cm^{-1} und war damit deutlich kleiner als die Apparatebreite (1,2 cm^{-1} bei 150 µ Spalten) des Spektrometers. Die Messungen erfolgten alle in einer 180° Streugeometrie. Dazu wurde der Laserstrahl durch verschiedene Spiegel und Prismen umgelenkt und mit Hilfe einer Konvexlinse (Brennweite f=50 mm) auf die Probe, die sich in einem Kryostaten befand, fokussiert (Abbildung 5.1).

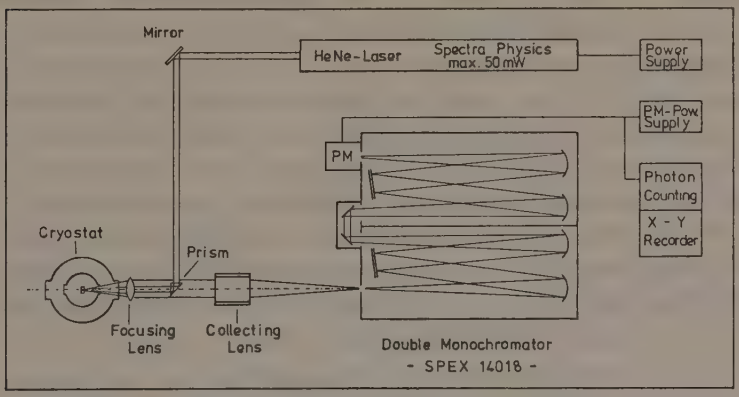


Abb. 5.1: Aufbau des Ramanexperiments

Ein Interferenzfilter (Spike Filter, $\Delta\lambda$=3,0 nm) im Laserstrahl diente dazu, die durch spontane Emission in Ne-Gasentladung entstehende Plasmalinien zu unterdrücken.

Das von der Probe gestreute Licht wurde mit einem Objektiv (f=250 mm) auf den Eingangsspalt des Doppelmonochromators fokussiert. Raman-Spektren wurden mit Scangeschwindigkeiten von 0,1 cm^{-1}/s und von 0,05 cm^{-1}/s aufgenommen.

Da es auf genaue Intensitätsbestimmungen der Raman-Linie ankam, wurden die Spalte des Monochromators weit geöffnet. Dies entsprach einer spektralen Bandbreite von 1,8 cm^{-1}. Der Doppelmonochromator wurde mit einem Raumfilter ausgestattet, mit dem der Streulichtanteil bei 20 cm^{-1} zusätzlich unterdrückt werden konnte. Als Detektor diente ein gekühlter Photomultiplier Typ RCA C 31034 mit GaAs Kathode. Die Aufzeichnung der photonenkorrelierten Impulse erfolgte mit Hilfe eines "Digital Synchronons Computer", Typ SSR 1110, dessen Ausgabe mit einem X-Y Schreiber aufgezeichnet wurde. Für die Tieftemperaturmessungen wurde ein Verdampfkryostat der Firma Cryovac Konti-Spectro verwendet. Ein Kohlewiderstand diente zur Temperaturregelung zwischen 4 K und 75 K während im Temperaturbereich zwischen 75 K und Raumtemperatur ein Thermistor benutzt wurde. Die Temperatur der Probe wurde mit Hilfe eines Platinwiderstands (Pt 100), der sich im Probehalter befand, gemessen. Auf diese Weise konnten Fehler bei der Temperaturbestimmung reduziert werden, die hauptsächlich von der Aufheizung der Probe durch den Laser herrühren. Als Folge ist die Probentemperatur höher als die Gastemperatur im Proberaum. Die Genauigkeit der Temperaturmessungen mit dem Pt 100-Widerstand ist ±0,25 K. Die Genauigkeit der Temperatur der durch den Laser beleuchteten Probe ist ca. ±2 K.

5.2 Experimentelle Ergebnisse

5.2.1 Das System K_2ReBr_6

K_2ReBr_6 hat bei Zimmertemperatur eine kubische Struktur und durchläuft 4 strukturelle Phasenübergänge bei 269 K, 257 K, 246 K und 225 K. Außerdem findet ein antiferromagnetischer Übergang bei 15 K statt. Die Übergangstemperaturen sind zum Teil von Rössler [5] mit DTA Messungen überprüft worden. Bis auf den Übergang bei 225 K wurden die Transformationen auch von Ikeda und Kubo [31] mit Kernquadrupolresonanz am Br beobachtet. Die resultierenden Strukturen sind noch nicht bekannt.

Die spezifische Wärmekapazität von K_2ReBr_6 wurde von Busey und Mitarbeitern vermessen [32]. An den Übergangspunkten beobachteten die Autoren eine charakteristische Zunahme der spezifischen Wärmekapazität. Aus dem Verlauf von Cp(T) konnten jedoch keine Aussagen über die Ordnung des Übergangs gewonnen werden.

Die Ramanmessungen wurden an kleinen oktaedrischen Einkristallen durchgeführt. Die Verbindung war aus einem äquimolaren Gemisch von $KReO_4$ und KBr durch mehrfaches Abrauchen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gewonnen worden. Die Zucht von Einkristallen erfolgte aus gesättigter Lösung durch langsame Temperatursenkung (1°C pro Tag) und Verdunsten des Lösungsmittels (Pross [33]). Aus diesem Verfahren konnten etwa 10 mm große dunkelrotbraune Oktaeder erhalten werden. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten bei Raumtemperatur wurden Aufnahmen nach der Guinier-Methode angefertigt. Silizium diente als innerer Standart und der belichtete Film wurde auf ±0,01 mm ausgemessen und mit Hilfe des Rechnerprogramms für das Lineare Regression die echten Werte des Diffraktionswinkels 2θ berechnet. Die Identifizierung der einzelnen Reflexe erfolgten mit Hilfe der im Cullity [34] beschriebenen Methode durch Quotientenbildung der Netzebenenabstände. Im Anschluß

daran wurde die Gitterkonstante in einem kleinsten Fehlerquadrat-Verfahren mit dem Rechenprogramm "LCLSQ" verfeinert. Das gefundene Ergebniß stimmt gut mit den Literaturwerten überein.

Gitterkonstante - nm	
diese Arbeit	1,0384±0,0002
Literaturwert - Grundy und Brown [35]	1,0385±0,0002

Mit den gewonnenen Strukturdaten wurde ebenfalls die Dichte ρ nach einem von Bloss [36] beschriebenen Verfahren bestimmt:

$$\rho = \frac{M(g)\ n}{6{,}023 \cdot 10^{23}} \frac{1}{V(cm^3)}$$

Hierbei bedeuten:

M Molekulargewicht, n die Zahl der $[K_2ReBr_6]$ pro Einheitszelle und V das Volumen der Einheitszelle.

Damit ergibt sich für ρ der Wert:

$$\rho = 4{,}41\ g\ cm^{-3}$$

Das Ergebnis weicht geringfügig von dem bisherigen Literaturwert von Templeton [37] ab, der auf Grund einer etwas größeren Gitterkonstante ρ=4,34 g cm^{-3} erhielt.

Die Ramanstreuung wurde in der 180^{o}-Konfiguration (Abschnitt 5.1) temperatur- und polarisationsabhängig gemessen. In der Abbildung 5.2 ist das unpolarisierte Ramanspektrum von K_2ReBr_6 bei Raumtemperatur zu sehen.

Aufgrund seiner Symmetrie besitzt K_2ReBr_6 in der kubischen Phase vier ramanaktive Schwingungsmoden, die hier mit ihren gruppentheoretischen Symbolen gekennzeichnet sind. Die drei Moden A_{1g}, E_g und T_{2g} sind interne Schwingungsmoden und entsprechen den Schwingungen des $[ReBr_6]^{2-}$-Oktaeders. Die Schwin-

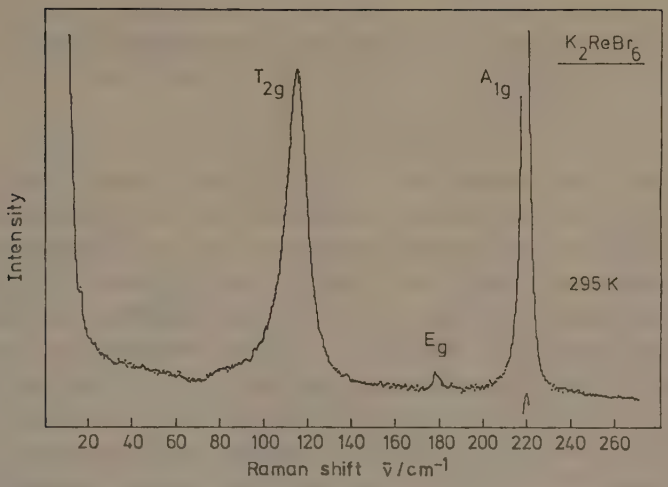


Abb. 5.2: Ramanspektrum des K_2ReBr_6 bei Zimmertemperatur

gung des K-Untergitters ist die externe Schwingungsmode T_{2g}(ext). In dem Spektrum sind nur die interne Mode T_{2g} und A_{1g} deutlich zu sehen, während die E_g Mode sehr geringe Intensität besitzt. Woodward und Mitarbeiter [38] haben die Hexabromorhenate bei Zimmertemperatur untersucht und auch diese Eigentümlichkeit der E_g Mode beobachtet.

Die T_{2g}(ext)-Mode konnte nicht gefunden werden, weil ihre Intensität unter der Nachweisgrenze der Versuchsapparatur lag. Ein ähnliches Verhalten ist auch von Waschk [39] bei den Untersuchungen von K_2SnBr_6 beobachtet worden.

Die Abbildung 5.3 zeigt polarisationsabhängige Ramanspektren von K_2ReBr_6 bei verschiedenen Temperaturen. Die Messungen erstreckten sich über den Temperaturbereich 20 K bis 295 K und wurden in 5 K bis 10 K Intervallen durchgeführt. Fünf ausgewählte Spektren sind in der Abbildung wiedergegeben.

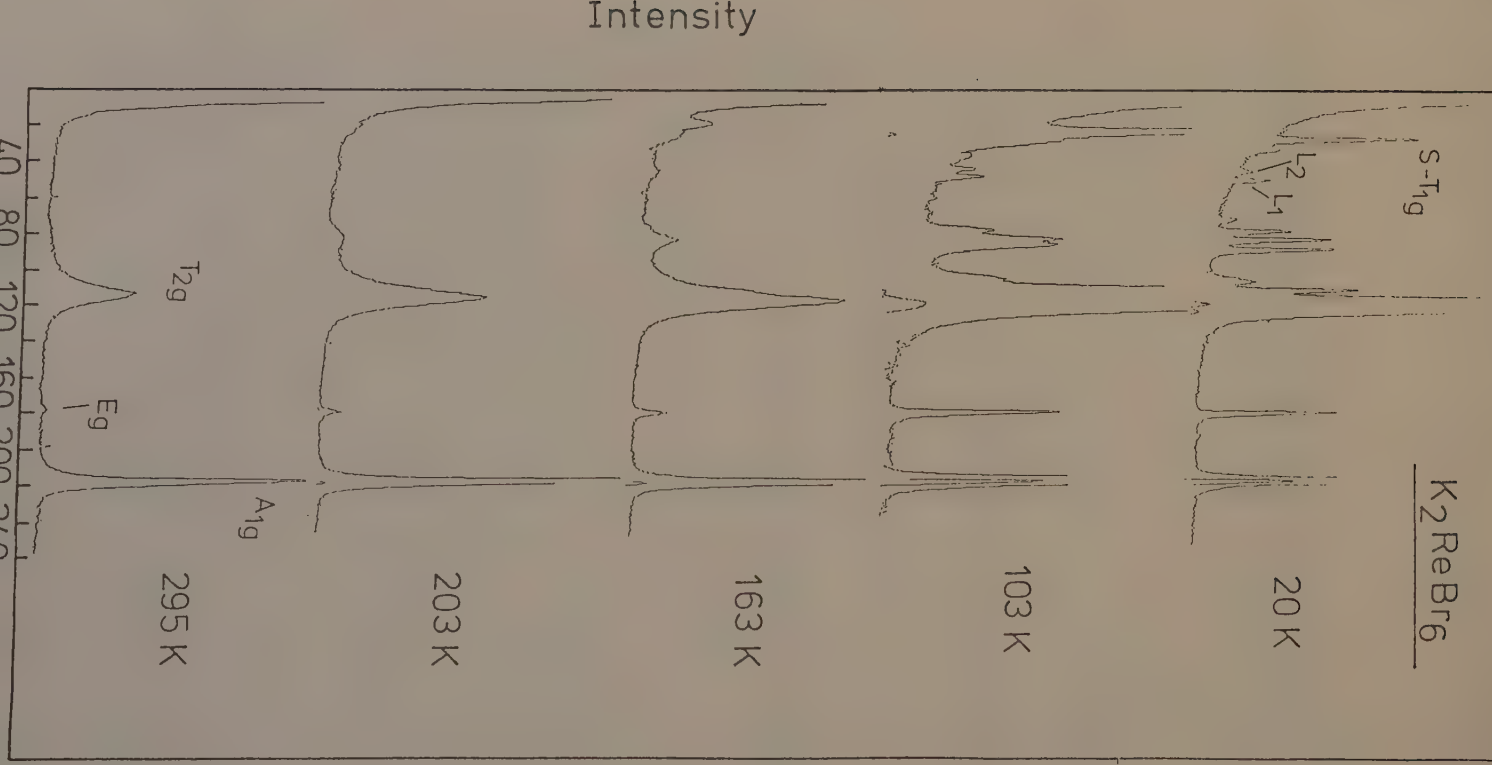


Abb. 5.3: Polarisiertes Ramanspektrum des K_2ReBr_6 z'[x'x']$\bar{z}$' bzw. z'[x'y']$\bar{z}$'

Bei Zimmertemperatur liegen die Frequenzen der drei erlaubten fundamentalen Schwingungen T_{2g}, E_g und A_{1g} bei 114 cm^{-1} bzw. 179 cm^{-1} und 218 cm^{-1}.

Bei Abkühlung der Probe wird die Peakhöhe der E_g Mode größer. In der linken Flanke der T_{2g} Linie taucht eine neue Linie wegen des Phasenüberganges auf. Solche Linien und ihre Abhängigkeit von der Temperatur wurden von Debeau [29] bei den Untersuchungen des K_2SnBr_6 und K_2ReCl_6 gemessen und zugeordnet. Sie wurden als 'T_{1u} externe' Mode identifiziert mit Energie 78 cm^{-1} bzw. 84 cm^{-1}. Weiteres Abkühlen bringt eine zusätzliche Linienaufspaltung der "externen T_{1u}" ebenso der internen T_{2g} mit sich. Die Aufspaltungen können durch eine Symmetrieerniedrigung wegen der Phasenübergänge erfolgt sein. Bei Abkühlung auf 20 K erschienen jedoch an der Stelle der T_{2g} Linie, vier neue Linien (Abbildung 5.4). Es muß also eine zufällige Entartung vorgelegen haben.

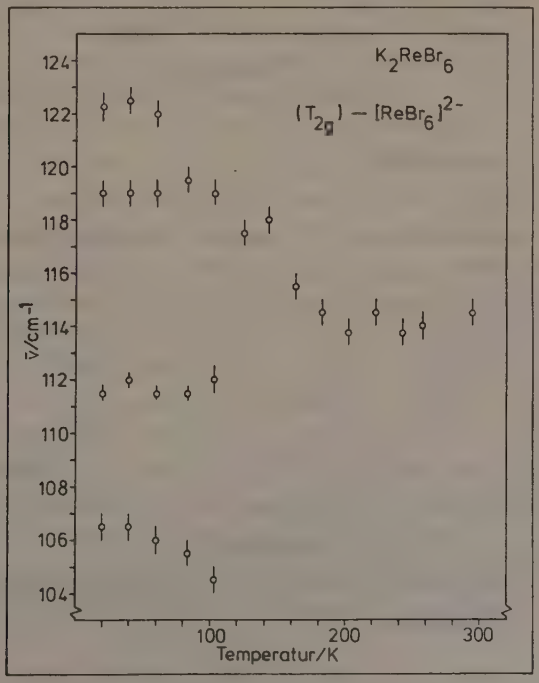


Abb. 5.4: Linienlage und Aufspaltung der T_{2g} Mode in K_2ReBr_6

Die Raman Intensität, die Linienbreite und die Frequenz hängen von der Temperatur ab. Wenn die Temperatur kleiner wird, wird die Linienbreite Γ schmaler und die Frequenzen ν verschieben sich im allgemeinen zu höheren Frequenzen. Die Abbildung 5.5 zeigt temperaturabhängige Linienverschiebung für einzelne Mode.

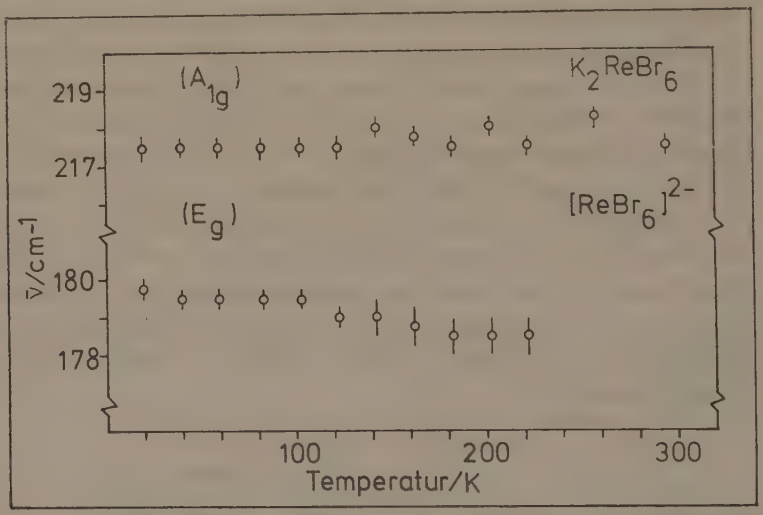


Abb. 5.5: Linienlage der E_g und A_{1g} Mode als Funktion der Temperatur

Ebenso die Abbildungen 5.6 und 5.7 veranschaulichen die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der A_{1g} bzw. E_g Mode.

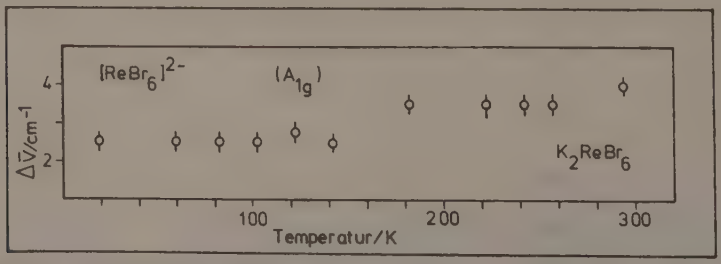


Abb. 5.6: Halbwertsbreite der A_{1g}-Mode als Funktion der Temperatur

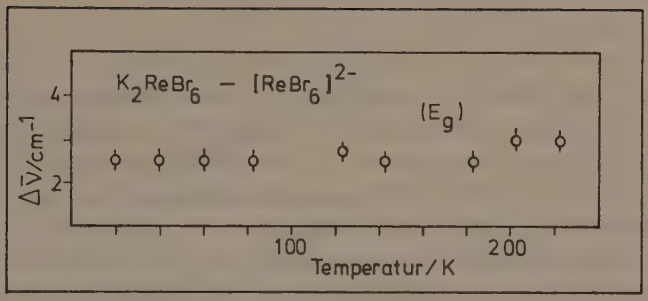


Abb. 5.7: Halbwertsbreite der E_g-Mode als Funktion der Temperatur

Die Ramanspektra zeigen eine anomale Temperaturabhängigkeit im Energiebereich unterhalb 60 cm^{-1}. Bei Temperatur tiefer als 103 K werden in diesem Bereich 4 Linien beobachtet. Sie rühren von den Vibrationsschwingungen des Oktaeders her und werden erst unterhalb der Phasentransformationen ramanaktiv. Die Abbildung 5.8 zeigt Ramanverschiebung der beobachteten Vibrationsmoden.

Wie man aus der Abbildung 5.8 sieht, nimmt die Frequenz der Mode "S" bei Annäherung an den Phasenübergang stark ab. Man spricht vom "Weichwerden" der Phononen.

Das Auftreten ähnlicher niederenergetischer Linien im Tieftemperaturspektrum von K_2ReCl_6 wurde von O'Leary und Wheeler [11] und in K_2SnCl_6 von Pelzl [40] und Henkel [1] beobachtet. Generell kann man davon ausgehen, daß die "Soft-Mode" eine Vibrationsmode im Zentrum (Γ-Punkt) oder am Rand (X-Punkt, s. Abb. 3.2) der Brillouinzone ist und Drehung aller Oktaeder darstellt. In beiden Fällen ist die "Soft-Mode" in der kubischen Phase nicht ramanaktiv, kann aber in der niedersymmetrischen Modifikation beobachtet werden. Bei der gleichphasigen Drehung (Kondensation am Γ-

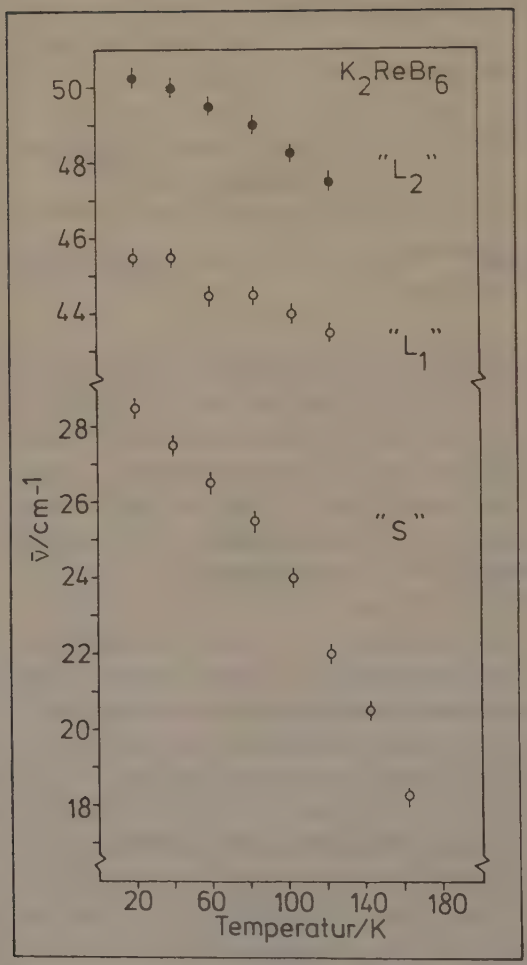


Abb. 5.8: Ramanverschiebungen der Librationsmoden in Abhängigkeit von der Temperatur

Punkt) taucht in dem gesammten Spektrum keine neue Linie auf und nur Linienaufspaltung von entarteten Moden sind möglich. Die Linien "L_1" und "L_2" könnten in diesem Fall durch die Kristallfeldaufspaltung der T_{2g} Gittermode hervorgerufen werden. Eine zweite Möglichkeit der Interpretation besteht darin, daß die Oktaeder gegenphasig drehen (X-Punkt Kondensation) und eine vergrößerte Einheitszelle unterhalb der Umwandlungstemperatur zu erwarten ist. Es folgt daraus, daß neue Linien in dem Spektrum auftauchen. Die Linien "L_1" und "L_2" könnten also in diesem Fall, durch die vergrößerte Anzahl von Atomen pro Einheitszelle hervorgerufen werden.

Gemäß der Landautheorie sollte sich die Schwingungsfrequenz der Rotationsmode in Abhängigkeit von der Temperatur wie der Ordnungsparameter verhalten.

Die Abbildung 5.9 zeigt die nach Gleichung (2.18) geforderte "quadratische" Abhängigkeit der Frequenz von der Temperatur.

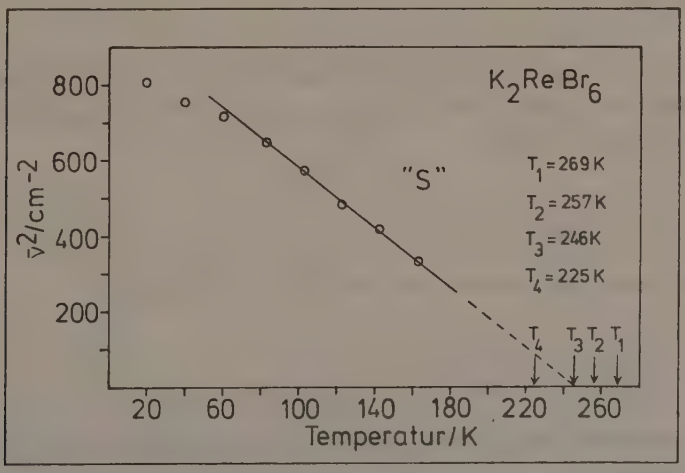


Abb. 5.9: "Quadratische" Temperaturabhängigkeit der Soft-Mode-Frequenz in K_2ReBr_6

Die Temperaturabhängigkeit der Frequenz wird durch den Ausdruck

$$\omega^2(T) = -3{,}95(T_o - T)\ cm^{-2}\ K^{-1}$$

im Bereich $83 \leq T \leq T_o = 247{,}75$ K beschrieben.

Der Depolarisationsgrad ρ der Ramanstreuung ist definiert als der Quotient aus der Intensität des gestreuten Lichtes bei senkrechten Polarisationsrichtungen des auf den zu untersuchenden Kristall einfallenden und von diese gestreuten Lichts und der Intensität bei parallelen Polarisationsrichtungen. Entscheidend für die Größe von ρ ist bei vorgegebener Streugeometrie der Ramantensor α, welcher ein 3 x 3 Tensor der Form

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

besitzt.

Mit Hilfe der Ramantensoren kann man für die einzelnen Symmetriegruppen und Schwingungen für verschiedene Streugeometrien nach

$$I \propto (\vec{e}_e\ \alpha\ \vec{e}_s)^2$$

die relativen Raman-Streuintensitäten und nach

$$\rho = \frac{I_\perp}{I_\parallel}$$

daraus die theoretische erwarteten Depolarisationsgrade bestimmen.

Die Indices der Komponenten des Raman-Tensors beziehen sich auf das Koordinatensystem des Kristalls. Bei einer Streugeometrie, die mit dem Koordinatensystem des Kristalls nicht zusammenfällt, wie zum Beispiel Streuung an einer (111) Fläche, müssen die Ramantensoren durch eine Ähnlichkeitstransformation in das neue Koordinatensystem überführt werden. Es gilt die Gleichung

$$R' = TRT^{-1}$$

wobei T die Transformationsmatrix ist und R' und R die Matrix bezüglich der Kristallkoordinaten bzw. des Laborkoordinatensystems sind.

Für die internen Schwingungen A_{1g}, E_g und T_{2g} von K_2ReBr_6 lauten die Ramantensoren in der kubischen Phase mit der Raumgruppe O_h^5:

$$A_{1g}: \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}$$

$$E_g: \begin{bmatrix} -b & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & 2b \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{bmatrix} \sqrt{3}b & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3}b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$T_{2g}: \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{bmatrix}$$

Long [41]

In dem Fall einer 180° Streuung mit $\vec{e}_e$ und $\vec{e}_s$ senkrecht zur [111] Richtung ist eine Transformation erforderlich.

Die (111) Flächen sind die äußeren Flächen des oktaeder-

förmigen K_2ReBr_6. Im folgenden wird das Intensitätsschema und die zugehörigen Depolarisationsgrade für 180° Streuung angegeben mit dem einfallenden Licht senkrecht auf der (111) Fläche und der Polarisation in X' bzw. Y'-Richtung.

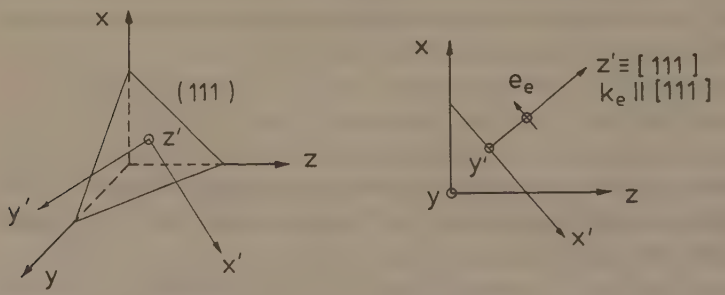


Abb. 5.10: Koordinatensystem ≡ Laborsystem

Mit $X' = \left(\frac{2}{\sqrt{6}} \quad \frac{1}{\sqrt{6}} \quad \frac{-1}{\sqrt{6}}\right)$

$Y' = \left(0 \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$

$Z' = \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \quad \frac{-1}{\sqrt{3}} \quad \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$

ergeben sich die transformierten Ramantensoren bezüglich des Koordinatensystems [X',Y',Z'], welches nun wiederum dem Laborsystem entspricht:

$$A_{1g}: \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}$$

$$E_g: \begin{bmatrix} \frac{-b}{2} & \frac{-b\sqrt{3}}{2} & \frac{-b\sqrt{2}}{2} \\ \frac{-b\sqrt{3}}{2} & \frac{b}{2} & \frac{b\sqrt{6}}{2} \\ \frac{-b\sqrt{2}}{2} & \frac{b\sqrt{6}}{2} & 0 \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{bmatrix} \frac{b\sqrt{3}}{2} & \frac{-b}{2} & \frac{-b\sqrt{6}}{2} \\ \frac{-b}{2} & \frac{-b\sqrt{3}}{2} & \frac{b\sqrt{2}}{2} \\ \frac{b\sqrt{6}}{2} & \frac{b\sqrt{2}}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

$$T_{2g}: \begin{bmatrix} \frac{2c}{3} & \frac{c\sqrt{3}}{3} & \frac{-c\sqrt{2}}{6} \\ \frac{c\sqrt{3}}{3} & 0 & \frac{c\sqrt{6}}{6} \\ \frac{-c\sqrt{2}}{6} & \frac{c\sqrt{6}}{6} & \frac{-2c}{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{-2c}{3} & \frac{c\sqrt{3}}{3} & \frac{c\sqrt{2}}{6} \\ \frac{c\sqrt{3}}{3} & 0 & \frac{c\sqrt{6}}{6} \\ \frac{c\sqrt{2}}{6} & \frac{c\sqrt{6}}{6} & \frac{2c}{3} \end{bmatrix} \text{ und } \begin{bmatrix} \frac{-c}{3} & 0 & \frac{c\sqrt{2}}{3} \\ 0 & c & 0 \\ \frac{c\sqrt{2}}{3} & 0 & \frac{-2c}{3} \end{bmatrix}$$

Damit erhält man folgendes Intensitätsschema und die sich daraus ergebenden Depolarisationsgrade für die internen Oktaedermoden.

Mode	$\vec{e}_e \parallel \vec{e}_s$	Σ	$\vec{e}_e \perp \vec{e}_s$	Σ	ρ
A_{1g}	a^2	a^2	0	0	0
E_g	$b^2/4$ $3b^2/4$	b^2	$3b^2/4$ $b^2/4$	b^2	1
T_{2g}	$c^2/9$ $4c^2/9$ $4c^2/9$	c^2	0 $c^2/3$ $c^2/3$	$2c^2/3$	2/3

In der Abbildung 5.11 sind die Werte von ρ in Abhängigkeit von der Temperatur bezüglich der internen A_{1g} und T_{2g} Schwingungen eingetragen. Die Pfeile zeigen die Übergangstemperaturen.

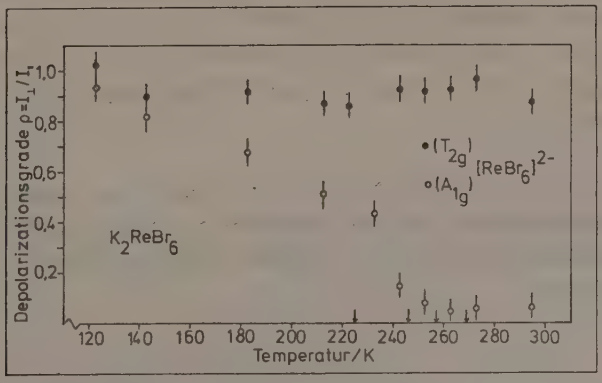


Abb. 5.11: Depolarisationsgrad des von der internen A_{1g} und T_{2g}-Mode ramangestreuten Lichtes von K_2ReBr_6 mit $Z'[X'X']\bar{Z}'$ bzw. $Z'[X'Y']\bar{Z}'$

Bei Temperaturen oberhalb 250 K sieht man in dem Fall der internen A_{1g} Schwingungsmode eine konstante vom theoretischen Wert ρ=0 ein wenig abweichende Restdepolarisation von 0,065. Auch das Raman Streulicht der internen T_{2g} Schwingungsmode zeigt bei höheren Temperaturen in dem Depolarisationsgrad einen nahezu konstanten Wert von etwa 0,96, der höher als der theoretisch erwartete Wert von 0,66 ist. Der Grund für die hohe Restdepolarisation der Ramanstreuung erklärt man dadurch, daß im Kristallgefüge während des Wachstums Risse entstanden sind, die zum größten Teil mit Luft oder K_2ReBr_6-Lösung gefüllt sind. Die verschiedenen Brechungsindizes von Luft bzw. Lösung und Kristallsubstanz sind wegen Totalreflexionsphänomenen verantwortlich für die hohe Restdepolarisation. Der Einfluß der Qualität des Kristalls auf den Depolarisationsgrad der Ramanstreuung wurde von Hendrix [42] ausführlich untersucht.

Nach der dritten Phasenumwandlung des Kristalls zeigt der Depolarisationsgrad des von der internen A_{1g} Mode stammenden Ramanlichts ein merklicher Anstieg im Temperaturbereich von 243 K bis 233 K. Als Ursache für diesen Sprung läßt sich eine steigende optische Anisotropie des Kristalls annehmen, die von der Symmetrieerniedrigung herrührt und damit zu einer Änderung der Ramantensoren der Brechung und der Mehrfachreflexionen führt. Im Anschluß daran, steigt der Depolarisationsgrad kontinuierlich zu 123 K an und danach bleibt er bis zu tiefen Temperaturen ungefähr konstant.

In der Abbildung 5.12 ist noch einmal das Depolarisationsverhältnis des von der internen A_{1g} und T_{2g}-Mode ramangestreuten Lichtes in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

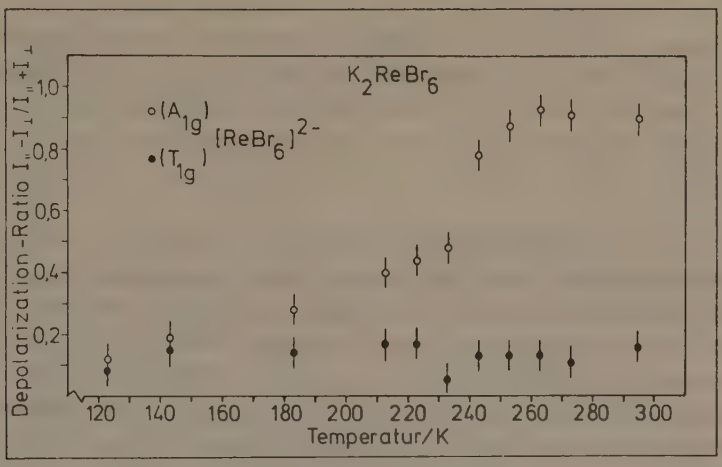


Abb. 5.12: Depolarisationsverhältnis des von der internen A_{1g} und T_{2g} Mode ramangestreuten Lichts von K_2ReBr_6 mit $z'[X'X']\bar{z}'$ bzw. $z'[X'Y']\bar{z}'$.

5.2.2 Das System K_2PtBr_6

K_2PtBr_6 kristallisiert in der Hochtemperaturphase ebenfalls in einer kubisch flächenzentrierten Struktur der Raumgruppe O_h^5. Die Gitterkonstante ist von Grund und Brown [26] bestimmt und verfeinert worden und der gefundene Wert ist a_o=1,037 nm.

Wie viele andere Hexahalogenometallate zeigt es zu tieferen Temperaturen hin mehrere strukturelle Phasenübergänge. Die Verbindung geht bei 169 K in eine tetragonale Struktur und bei 143 K in eine noch niedrigsymmetrische Struktur über. Es scheint, daß der Kristall wieder tetragonal bei Temperatur tiefer als 137 K ist (Berg [43]). Noch zwei Phasenübergänge finden bei 105 K und 78 K statt nach NQR- und DTA-Messungen (Van Driel et al. [44] bzw. Rössler [5]).

Die Weichwerden von Rotationsmode im K_2PtBr_6 ist indirekt mit NQR von van Driel et al. untersucht worden und Armstrong und van Driel [45] haben anhand dieser Messungen die Phasenübergänge dieses Systems detailliert studiert. Die Abbildung 5.13 zeigt die Temperaturabhängigkeit der NQR-Frequenz.

In dem Temperaturbereich zwischen 450 und 169 K ist im NQR Spektrum eine Linie mit steigender Frequenz zu sehen. Die Linie spaltet sich bei Temperatur gerade tiefer als 169 K auf. Die Frequenzen der beiden resultierenden Linien steigen weiter bei fortlaufender Abkühlung und das erklärt die Umwandlung des Kristalls von der kubischen auf die tetragonale Symmetrie. Bei 143 K ist ein neuer Phasenübergang wegen der Aufspaltung der Linie zu erkennen. Weiteres Abkühlen bringt eine Zunahme der Frequenz und noch zusätzliche Discontinuitäten bei 137, 105 und 78 K mit sich. Die Abbildung zeigt deutlich, daß bei dem K_2PtBr_6 mehrere Phasenübergänge stattfinden.

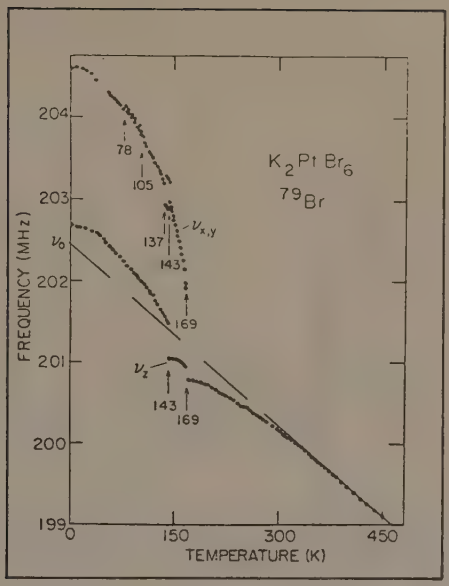


Abb. 5.13: Temperaturabhängigkeit der Br NQR Frequenz im K_2PtBr_6 (nach [44])

In dem von dem Verfasser angenommenen Modell für die Phasenumwandlung bleiben die $[PtBr_6]^{2-}$-Oktaedern unversehrt aber sie drehen in dem Untergitter, das durch die K^+ Atome gebildet werden. In der Abbildung 5.14 ist die aus den NQR-Relaxationszeiten berechnete mittlere Frequenz der Librationsschwingung in Abhängigkeit von der Temperatur eingetragen.

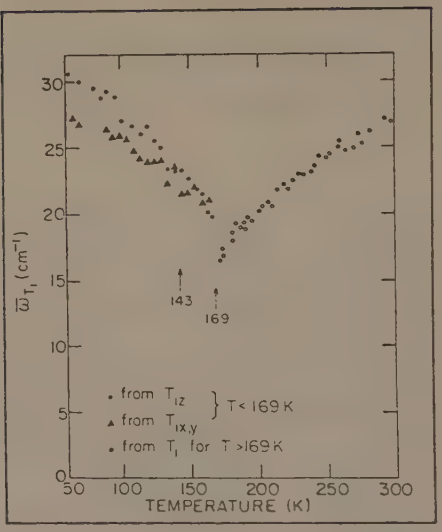


Abb. 5.14: Temperaturabhängigkeit der Rotationsfrequenz vermittelt durch die 1. Brillouinzone (nach [44])

Ramanergebnisse

Ramanmessungen wurden nur an pulverförmigen Proben von K_2PtBr_6 durchgeführt. Die Abbildung 5.15 zeigt einige Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Messungen erstreckten sich über den Temperaturbereich 5 K bis 295 K.

Abb. 5.15: Temperaturabhängige Ramanspektren des K_2PtBr_6

Bei Zimmertemperatur ist K_2PtBr_6 kubisch und aufgrund seiner Symmetrie sind 4 ramanaktive Moden zu erwarten. Die drei internen Schwingungsmoden T_{2g}, E_g und A_{1g} entsprechen den Schwingungen des Oktaeders $[PtBr_6]^{2-}$ und die externe T_{2g} der Schwingung des K-Untergitters. Sie sind deutlich in der Abbildung zu sehen und stimmen sehr gut mit dem von Debeau und Krauzman [46] vorgestellten Spektrum überein.

Bei Abkühlung der Probe werden die Peakhöhen der E_g und A_{1g} Moden größer und ihre Frequenzen steigen linear mit abnehmender Temperatur (s. Abbildung 5.16).

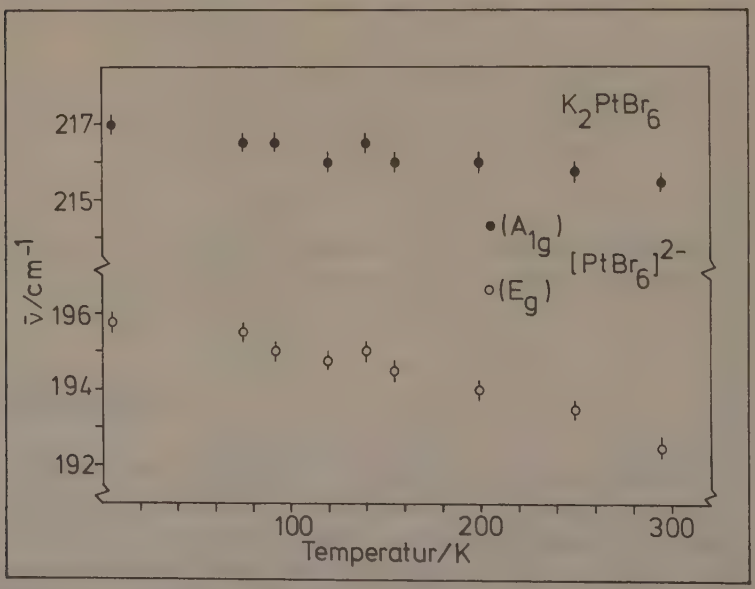


Abb. 5.16: Ramanverschiebungen der A_{1g} und E_g Moden von K_2PtBr_6

Die Abbildung 5.17 zeigt temperaturabhängige Linienbreiten für A_{1g} und E_g Moden.

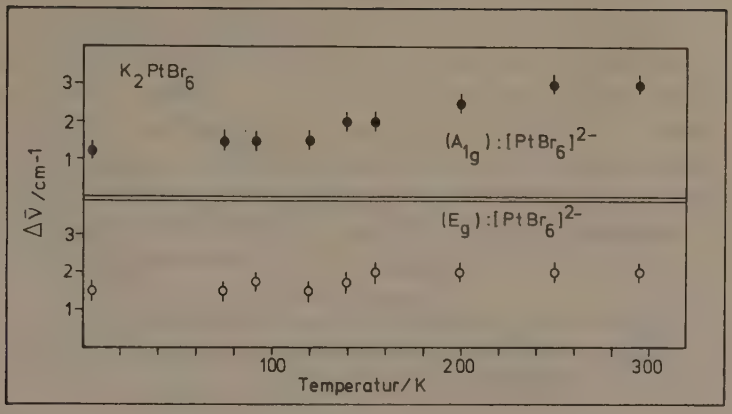


Abb. 5.17: Halbwertsbreite der A_{1g} und E_g Moden von K_2PtBr_6

Bei 92 K (Abb. 5.15) tauchen in der linken Flanke der internen T_{2g} zwei neue Linien auf und dies könnte möglicherweise auf den Verlust des Inversionszentrums in der Folge des Phasenübergangs hindeuten. Ebenso taucht in der selben Flanke der externen T_{2g} eine neue Linie auf. Bei dieser Temperatur haben 4 der 5 Phasenübergänge schon stattgefunden. Weiteres Abkühlen bringt zusätzliche Linienaufspaltungen der beiden T_{2g} mit sich. Die Aufspaltungen sind in den Abbildungen 5.18 und 5.19 dargestellt. Die Pfeile zeigen die Übergangstemperaturen.

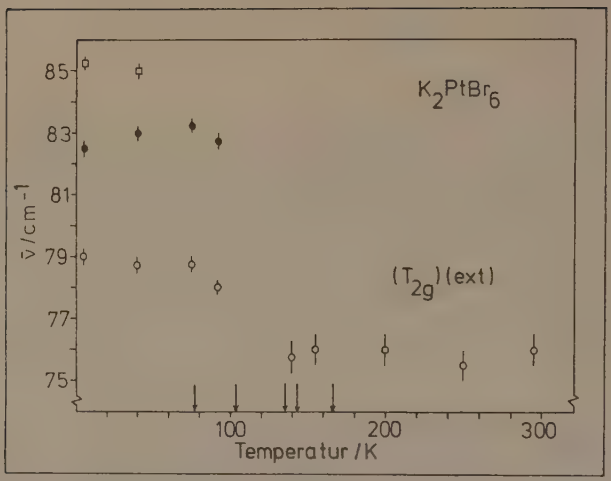


Abb. 5.18: Aufspaltung der externen T_{2g} und Übergangstemperaturen in K_2PtBr_6

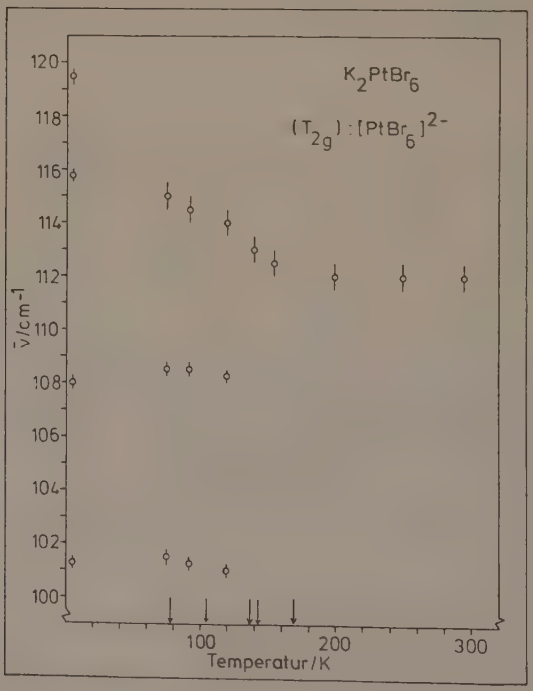


Abb. 5.19: Aufspaltung der internen T_{2g} und Übergangstemperaturen in K_2PtBr_6

Wie bei K_2ReBr_6, zeigen die Ramanspektra von K_2PtBr_6 einen anomalen Temperatureffekt in dem niedrigen Energiebereich. Bei 92 K werden 5 Linien, die Energie kleiner als 45 cm^{-1} haben, beobachtet. Mit steigender Temperatur werden die Linien L_1, L_2 und L_3 verbreitert, während die Linien "S_1" und "S_2" immer mehr in der Flanke der Laserlinie hineinwandern. Sie werden als die "soft-mode" und die Vibrationsmoden identifiziert. Die Abhängigkeit ihrer Frequenzen von der Temperatur sind in den Abbildungen 5.20 bzw. 5.21 dargestellt.

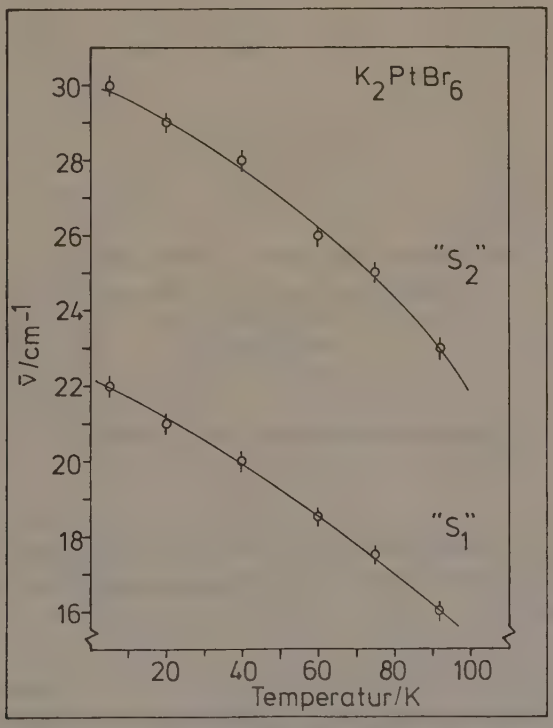


Abb. 5.20: Ramanverschiebungen der "soft-moden" in K_2PtBr_6

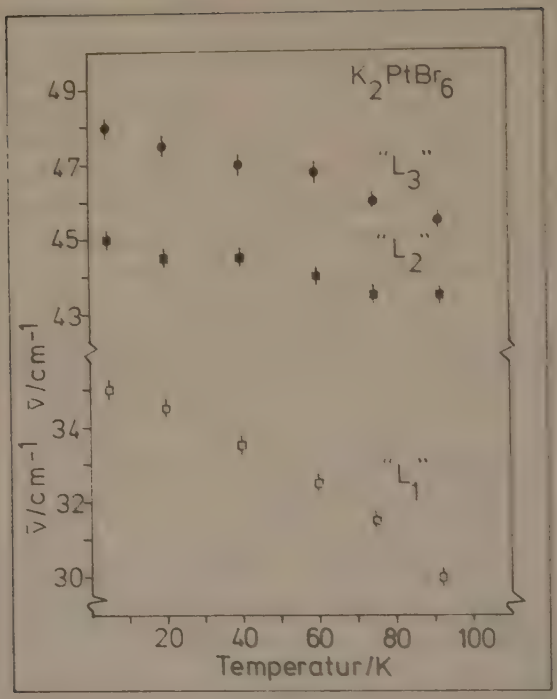


Abb. 5.21: Ramanverschiebungen der Librationsmoden in K_2PtBr_6

Die als Soft-Mode identifizierte Linien zeigen das nach der Landau Theorie erwartete Temperaturverhalten (Abbildung 5.22).

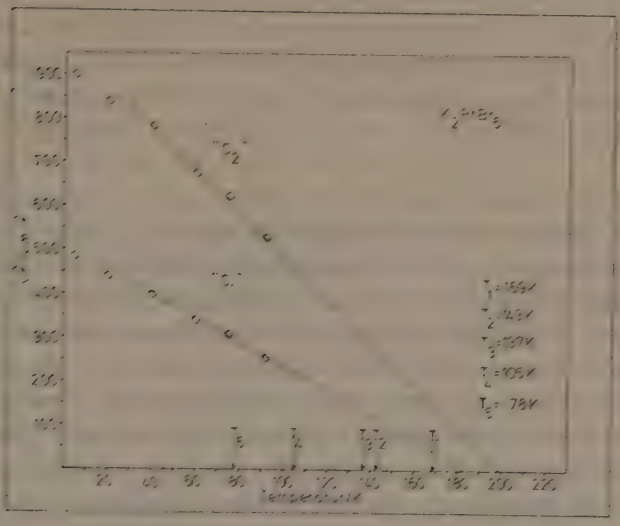


Abb. 5.22: "Quadratische" Temperaturabhängigkeit der "soft-mode" Frequenz in K_2PtBr_6

Die Temperaturabhängigkeit der Frequenzen werden durch die Ausdrücke

$$\omega_1^2(T) = -2{,}74\ (T_o - T)\ cm^{-2}\ K^{-1}$$
$$\omega_2^2(T) = -4{,}79\ (T_o - T)\ cm^{-2}\ K^{-1}$$

in den Bereichen $30\ K \leq T \leq T_o = 185{,}75$ und
$30\ K \leq T \leq T_o = 203{,}67$ beschrieben.

Ramanmessungen an K_2PtBr_6 bei einer tiefen Temperatur sind auch von Berg [43] durchgeführt worden. Die zitierte Schwingungsmoden wurden auch von ihm gemessen und zugeordnet, jedoch fehlt bei seinem Ergebnis die von uns beobachtete zusätzliche Linie bei 166,5 cm^{-1}, deren Intensität allmählich kleiner wird und bei 5 K verschwindet.

5.2.3 Das System K_2TeBr_6

K_2TeBr_6 hat bei Zimmertemperatur eine monokline Struktur mit der Raumgruppe $C_{2h}^5(P2_1/n)$. Die Gitterkonstanten sind a_o= 7,521 Å, b_o= 7,574 Å, c_o= 10,730 Å und der monokline Winkel ß = 89°40'.

Der erste Hinweis über die Struktur dieser Verbindung stammt aus NQR Untersuchungen von Nakamura [47]. In der NQR Messung wurde eine kleine Abweichung von der kubischen Struktur festgestellt. Eine Vermutung war, daß das $TeBr_6$ Ion kein regulares Oktaeder bildete. Brown [4] hat dann dieses Problem ausführlich studiert. Obwohl K_2TeBr_6 nicht kubisch ist, gibt es keinen bedeutsamen Unterschied zwischen den nicht äquivalenten Tr-Br Abstände; ebenso weichen die Winkel zwischen ihnen nicht besonders stark von 90 Grad ab. Der mittlere Te-Br Abstand ist 2,692 Å. Für eine genauere Aussage müßte man die thermischen Effekte betrachten ebenso wie den Unterschied zwischen den biegenden und streckenden Schwingungen der Te-Br Bindung.

Die Lage des $TeBr_6$ Ions ist dieselbe wie die des MX_6-Ions in der fcc Struktur. Die oktaederförmigen gebundenen $[TeBr_6]^{2-}$ Anionen besetzen die Kanten und Flächenmitten der Einheitszelle, während die alkalischen Kationen die Lücken, die durch Anionen gebaut sind, einnehmen. Grundsätzlich entspricht die Struktur einer geringfügig gestörten Antifluoritstruktur mit folgenden Abweichungen vom Antifluorittyp:

- Drehung des regulären benachbarten Oktaeders um die c Achse, gegeneinander um etwa 12°.
- Drehung aller Oktaeder um 8° um die monoklinische b Achse (kubisch [110]) und in gleicher Richtung.
- Danach Verschiebung des Potassium-Atomes in Richtung b und kleine Anpassungen der Gitterparameter. Bezüglich der fcc Struktur ist die Nachbarschaft der Halogeno-

atome nur wenig unterschiedlich aber die Umgebung der Potassium-Atome ist eine ganz andere. Während bei dem K_2ReBr_6 zum Beispiel jedes Potassium zwölf Brom-Atome als nächste Nachbarn hat und jedes Brom durch 4 Potassium-Atome berührt wird, sind beim K_2TeBr_6 die zwölf Brom-Atome symmetrisch bezüglich einer Spiegelebene senkrecht zur c Achse verteilt aber mit verschiedenen Abständen.

In den $[TeBr_6]^{2-}$-Oktaedern sind die Te-Br Abstände etwas größer als die Summe der kovalenten Radien. Andererseits ist der Br-Br Abstand fast gleich dem van der Waals Abstand und die Abstoßung zwischen den Bromatomen begünstigt die oktaedrische Konfiguration. D.h., die Abweichung des K_2TeBr_6 von der fcc Struktur ist nicht mit der Verzerrung des $TeBr_6$ Ions verknüpft, aber vielmehr ist sie eine Folge der verschiedenen Größen von Anionen und Kationen. Unter Berücksichtigung des von Brown entwickelten empirischen geometrischen Modells, das in Abschnitt 2.3 vorgestellt wurde, erklärt man, daß wenn die Kationen wesentlich kleiner als die durch Anionen gebauten Lücken sind, können sie sich bewegen, es sei denn, die Anionen-Oktaeder orientieren sich so, daß sie die Kationen berühren. Dieser Effekt verursacht die Abweichung von der kubischen flächenzentrierten Struktur.

DTA Messungen von Rössler [5] weisen auf zwei Phasenübergänge bei höheren Temperaturen, nämlich 434 K und 405 K hin. Ein Übergang bei 234 K wurde von Nakamura und Mitarbeiter [47] mit NQR Messungen gefunden.

Ramanergebnisse:

Die Ramanmessungen an pulverförmigem K_2TeBr_6 wurden im Temperaturbereich von 450 K bis zum 6K durchgeführt. Abbildung 5.23 zeigt einige ausgewählte Spektren.

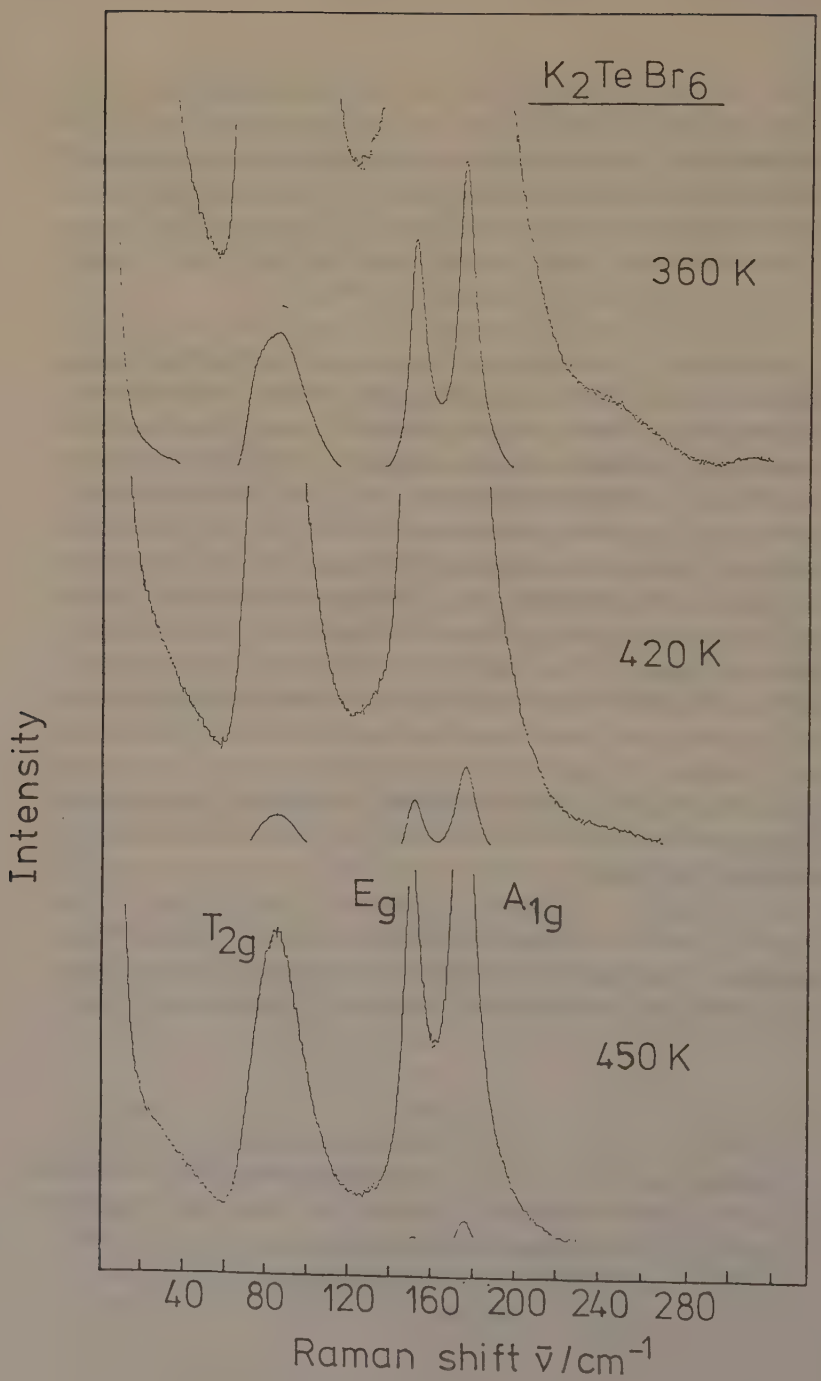


Abb. 5.23: Temperaturabhängige Ramanspektren des K_2TeBr_6

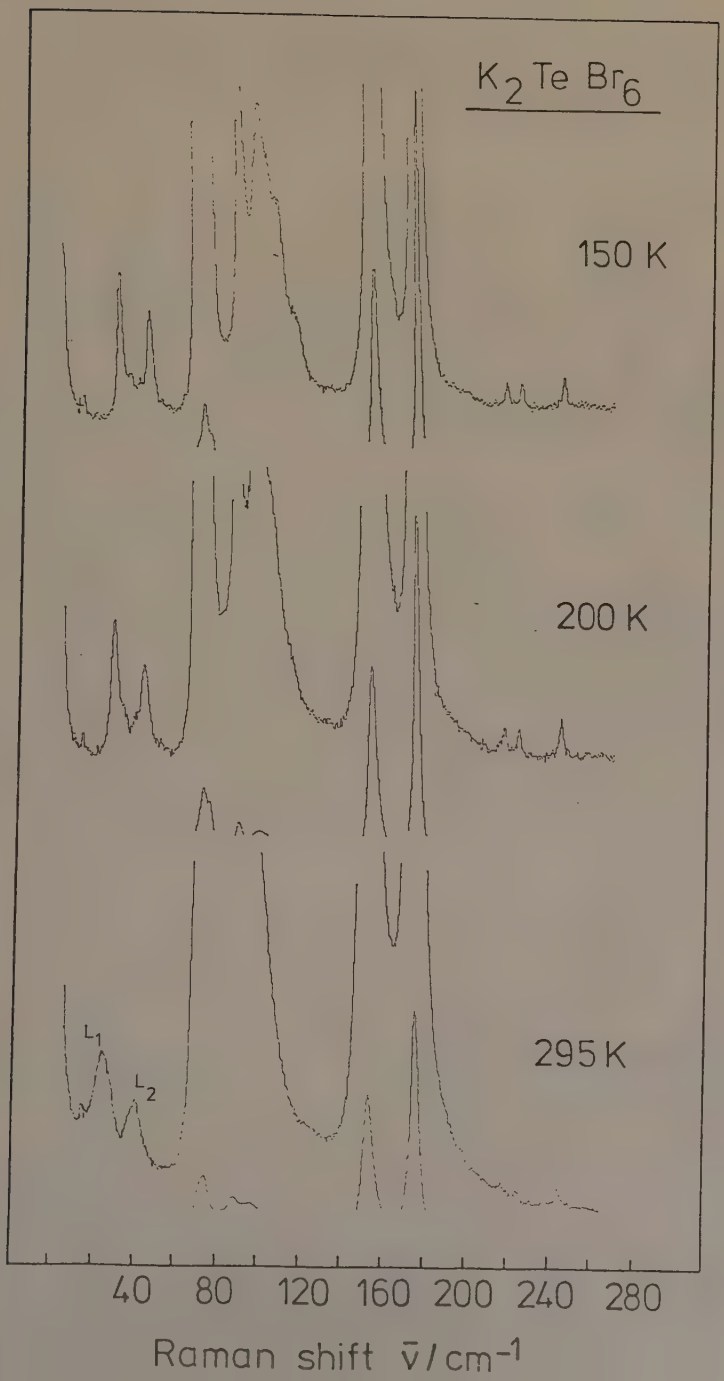


Abb. 5.23: Temperaturabhängige Ramanspektren des K_2TeBr_6

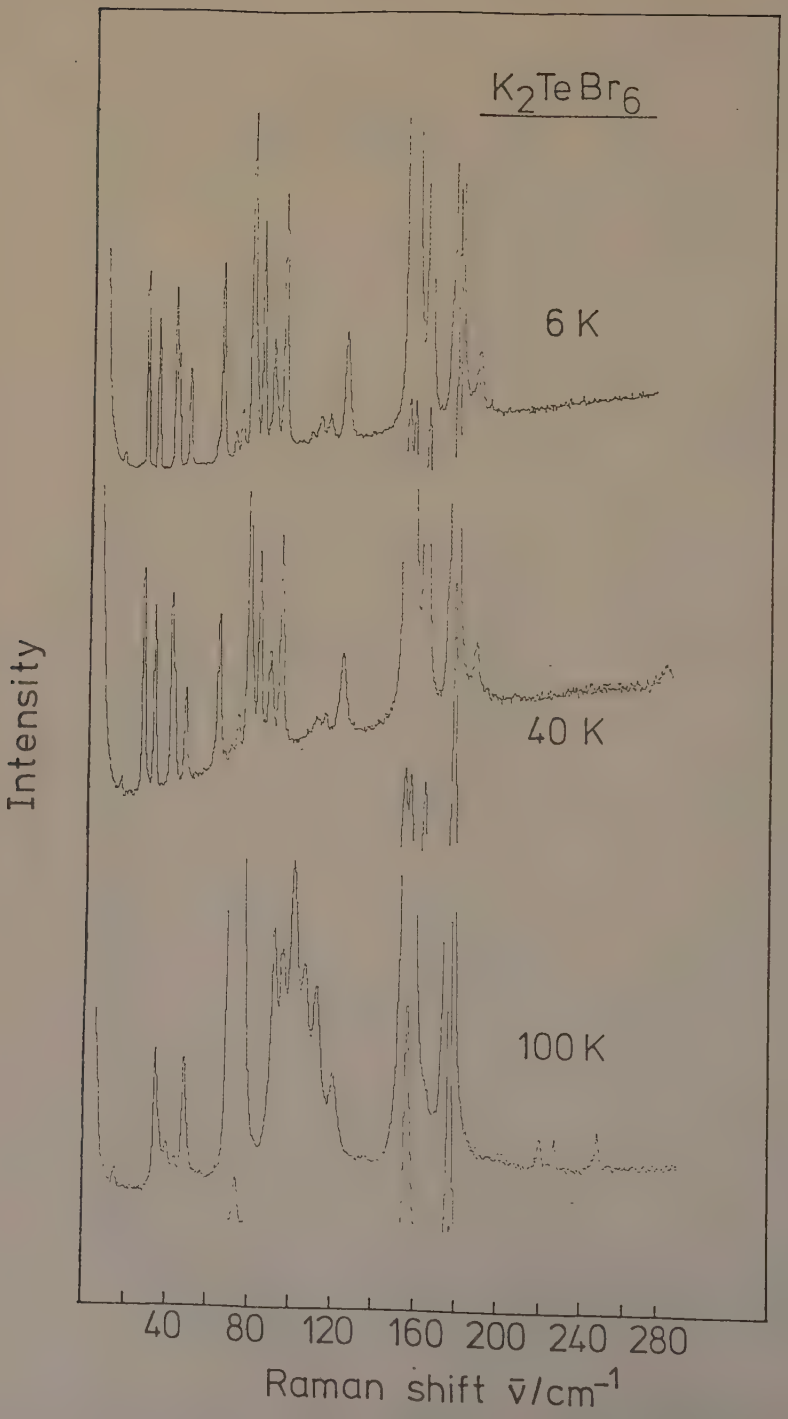


Abb. 5.23: Temperaturabhängige Ramanspektren des K_2TeBr_6

In der Hochtemperaturphase oberhalb 450 K zeigen die Spektren die drei ramanaktiven inneren Schwingungsmoden des Oktaeders: T_{2g}, E_g und A_{1g} mit den Energien 90 cm^{-1}, 152 cm^{-1} und 177 cm^{-1}.

Das Spektrum bei 420 K kurz unterhalb des ersten Phasenübergangs läßt nicht viel Änderung erkennen. Bei 360 K weist die Asymmetrie der T_{2g} Linie deutlich darauf hin, daß die Struktur nicht mehr kubisch ist. Erhebliche Änderungen sieht man in dem Spektrum bei Zimmertemperatur. In der Laserflanke bei ca. 26 cm^{-1} und 41 cm^{-1} kann man die Librationsmoden, die in der kubischen Phase nicht ramanaktiv sind, erkennen. An der Stelle der breiten einfachen T_{2g}-Linie tauchen nun drei Linien auf, die wie eine Aufspaltung der T_{2g}-Mode aussehen. In diesem Bereich ist eine Mode mit der Energie 78 cm^{-1} von Donaldson et al. [48] beobachtet und als externe T_{2g}-Mode interpretiert worden. In dem unterhalb des bei 243 K stattgefundenen Phasenübergangs gemessenen Spektren ist eine zusätzliche Linienaufspaltung der internen T_{2g}-Mode zu beobachten. Weiteres Abkühlen auf 160 K bringt eine noch stärkere Linienaufspaltung dieser Mode mit sich und bei Abkühlung auf 6 K sind an der Stelle der ehemaligen internen T_{2g}-Mode 10 Linien vollständig aufgelöst und mit verschiedenen Intensitäten zu sehen.

Die Aufspaltung der Librationsmoden fängt bei 100 K an. Bei 6 K erscheinen an der Stelle 4 verschiedene Linien (Abbildung 5.24).

Das Spektrum bei 40 K zeigt eine dreifache"Aufspaltung" der E_g-Mode.

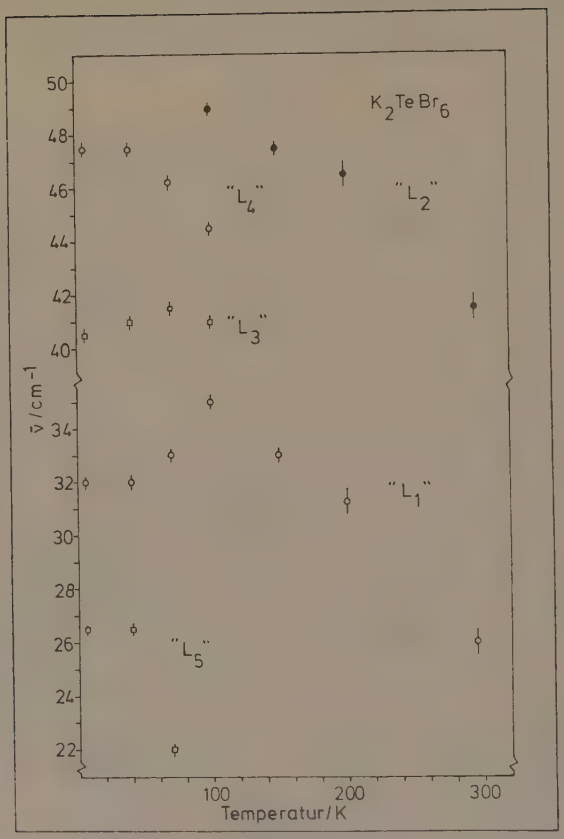


Abb. 5.24: Aufspaltung der Librationsmoden in K_2TeBr_6

Im Fall der E_g-Moden ist die Linienaufspaltung schon bei 70 K bemerkbar (Abbildung 5.25).

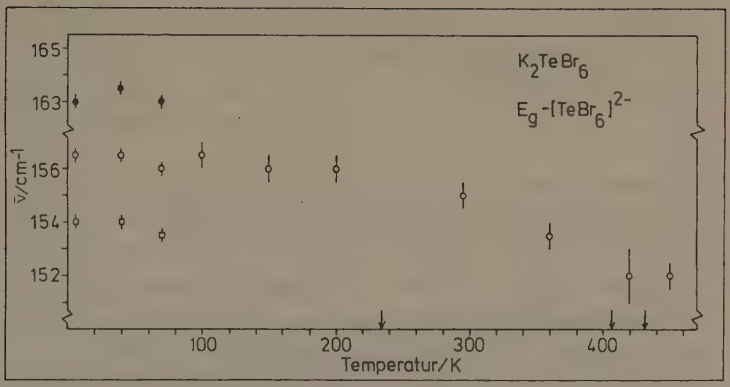


Abb. 5.25: "Aufspaltung" der E_g-Mode und Phasenübergangstemperaturen in K_2TeBr_6

Die Temperaturabhängigkeit der Linienlage der A_{1g}-Mode ist in der Abbildung 5.26 eingetragen.

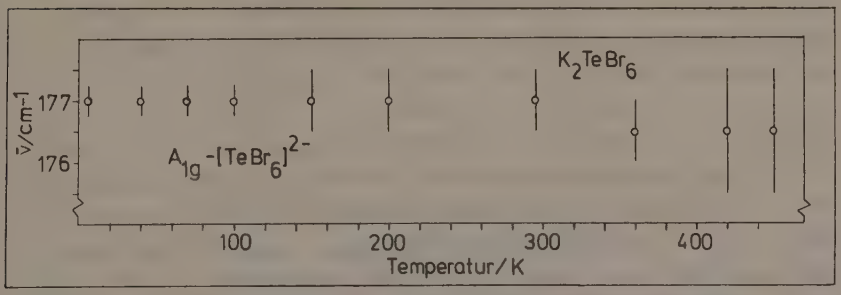


Abb. 5.26: Ramanverschiebung der A_{1g}-Mode in K_2TeBr_6

Die Werte für die Halbwertsbreite der A_{1g} und E_g Moden sind in der Abbildung 5.27 dargestellt.

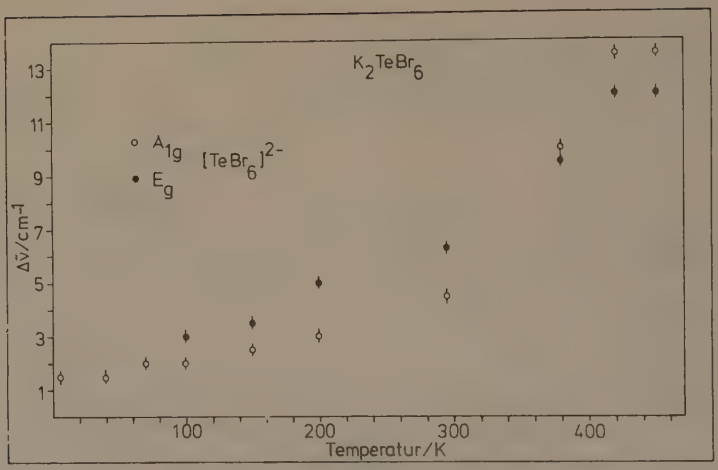


Abb. 5.27: Halbwertsbreite der A_{1g} und E_g-Moden in K_2TeBr_6

Bis zu etwa 150 K verbreitet sich die A_{1g}-Linie geringfügig und danach steigt die Halbwertsbreite sehr stark an und erreicht bei 450 K den Wert von 13,5 cm^{-1}. Wegen der Aufspaltung konnte die Linienbreite der E_g Linie bei Temperaturen unterhalb 100 K nicht vermessen werden. Die entsprechende Halbwertsbreite steigt auch ziemlich stark an und erreicht bei 450 K den Wert von 12 cm^{-1}.

K_2TeBr_6 ist von Berg [43] und von Berg und Chodos [26] auch bei tiefer Temperatur untersucht worden. Es gibt einige Unterschiede zwischen ihren Ergebnissen und den hier vorgestellten. Bei Zimmertemperatur haben sie keine Librationsmode gesehen. Erst bei 100 K wurden zwei Linien in dem niederenergetischen Bereich und zwar bei 34 cm^{-1} und 48 cm^{-1} beobachtet. Außerdem nimmt Berg bei den breiten Linien 99 und 92 cm^{-1} (97 und 90 cm^{-1} in dieser Arbeit) eine Aufspaltung in nur 3 Komponenten an. Hätte er weiter abgekühlt, so hätte er die Aufspaltung in die zahlreichen Linien gesehen.

5.2.4 Das System $(NH_4)_2PtBr_6$

$(NH_4)_2PtBr_6$ ist ein Hexahalogenometallat, in dem die Potassium Atome durch die Ammoniummoleküle ersetzt sind. Bei Zimmertemperatur kristallisiert es in der Hochtemperaturphase mit der Raumgruppe O_h^5.

Die erste Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen erfolgte mit Hilfe der NQR durch Nakamura und Kubo [49] und später von Wiszniewska und Armstrong [50]. Die letztgenannten Autoren haben festgestellt, daß $(NH_4)_2PtBr_6$ von der kubischen zu einer tetragonalen Symmetrie bei 58 K übergeht. Abbildung 5.28 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Br-NQR-Übergangs mit der deutlich sichtbaren Aufspaltung in 2 Linien unterhalb des Phasenübergangs.

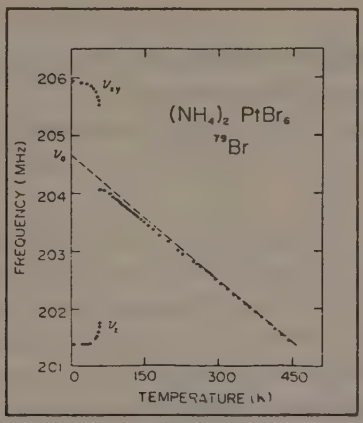


Abb. 5.28: Temperaturabhängigkeit der Br-NQR-Frequenz in $(NH_4)_2PtBr_6$ nach [50]

Zur Interpretation der Daten wurde das von O'Leary und Wheeler [11] vorgestellte Modell für die Phasenübergänge angenommen. In diesem Modell bilden die $[PtBr_6]^{2-}$ Komplexionen starre Oktaeder , die sich in den NH_4^+-Untergittern

befinden und sich beim Phasenübergang um eine kristallographische Hauptachse drehen. Andererseits ändert sich die Größe der Untergitter. Die z-Achse ist als Drehachse angenommen und das Untergitter verlängert sich in der Richtung parallel zu dieser Achse (Abbildung 5.29).

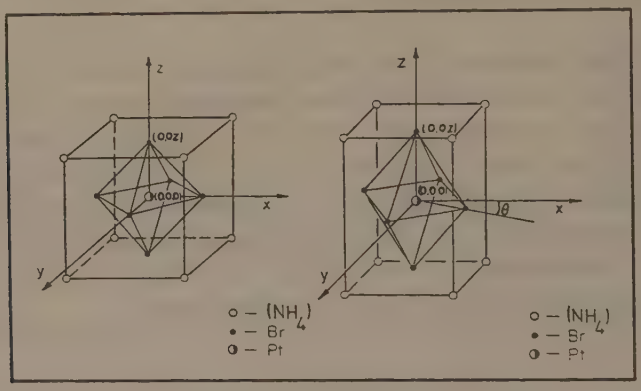


Abb. 5.29: a) $[PtBr_6]^{2-}$-Oktaeder in dem NH_4 Untergitter der kubischen Phase
b) $[PtBr_6]^{2-}$-Oktaeder in dem NH_4 Untergitter der tetragonalen Phase, nach [50]

Der Drehwinkel der Oktaeder wird als Ordnungsparameter angesehen und die Aufspaltung der Resonanzfrequenz ist mit der Änderung der Ordnungsparameter verknüpft. 1978 haben McElroy und Armstrong [51] diese Interpretation nachgeprüft und kamen zu einem anderen Ergebnis und zwar, daß beim Phasenübergang nur eine c/a Verzerrung stattfindet ohne daß sich dabei die Oktaedern drehen.

Ramanergebnisse:

Ramanmessungen sind an pulverförmigem $(NH_4)_2PtBr_6$ im Temperaturbereich von 10 K bis 295 K durchgeführt worden. Einige Spektren sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

Bei Zimmertemperatur ist das Spektrum charakteristisch für das einer kubischen Symmetrie mit vier Linien, die der ramanaktiven externen T_{2g}-Mode und den ramanaktiven internen T_{2g}-, E_g- und A_{1g}-Mode entsprechen. Die entsprechenden Energiewerte sind: 92 cm^{-1}, 140 cm^{-1}, 190 cm^{-1} und 212 cm^{-1}. Sie stimmen im allgemeinen sehr gut mit denen von Debeau und Poulet [29] gemessenen und gefitteten Werten überein. Die Energie der T_{2g}-Mode hat jedoch eine Verschiebung der Größenordnung von ca. 3 cm^{-1}.

Anzumerken ist, daß die Linie in der rechten Flanke der internen T_{2g} allmählich bei Abkühlung verschwindet. Währenddessen nimmt die Intensität der T_{2g}, die bei Zimmertemperatur sehr gering ist, zu.

Abb. 5.30: Temperaturabhängige Ramanspektren des $(NH_4)_2PtBr_6$

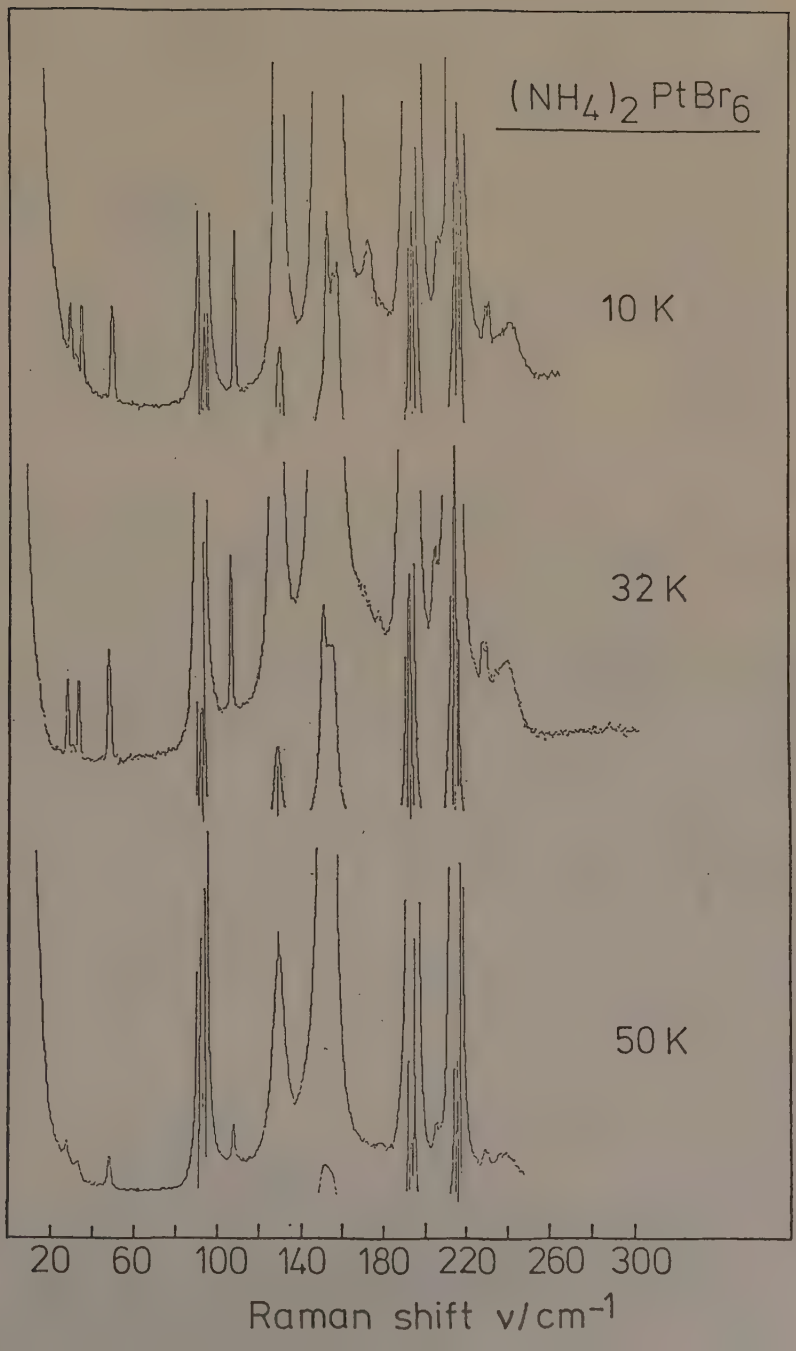


Abb. 5.30: Temperaturabhängige Ramanspektren des $(NH_4)_2PtBr_6$

Das Abkühlen auf 50 K ändert das Spektrum merklich. In der Laserflanke und bei ca. 48 cm^{-1} kann man schon eine Andeutung der Vibrationsmoden erkennen. In der rechten Flanke der externen T_{2g} taucht eine neue Linie auf und die interne T_{2g} spaltet sich auf. Es ist nötig darauf aufmerksam zu machen, daß bei allen anderen Verbindungen eine neue Gestalt des Spektrums normalerweise nicht sofort nach der Phasenumwandlung erscheint, sondern erst weit unterhalb der Übergangstemperatur wenn sich die Strukturverzerrung weiter ausgebildet hat. In dem vorliegenden Fall ist bereits 8 K unterhalb der Umwandlungstemperatur des Spektrums der Tieftemperaturphase nahezu vollständig ausgebildet.

Die zweite Komponente der aufgespalteten T_{2g}, die intensivste Linie, hat eine deutliche Asymmetrie, die auf eine zusätzliche antretende Linienaufspaltung zeigt. Im Spektrum bei 32 K ist diese Linienaufspaltung tatsächlich zu sehen. Weiteres Abkühlen auf 10 K veranschaulicht noch mehr die Aufspaltung, die von dem Auftauchen einer neuen Linie bei ca. 170 cm^{-1} begleitet ist. Die Abbildung 5.31 zeigt die Linienaufspaltung der internen T_{2g} in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit der Linienlage und der Linienbreite der internen Moden sind in den Abbildungen 5.32 und 5.33 dargestellt.

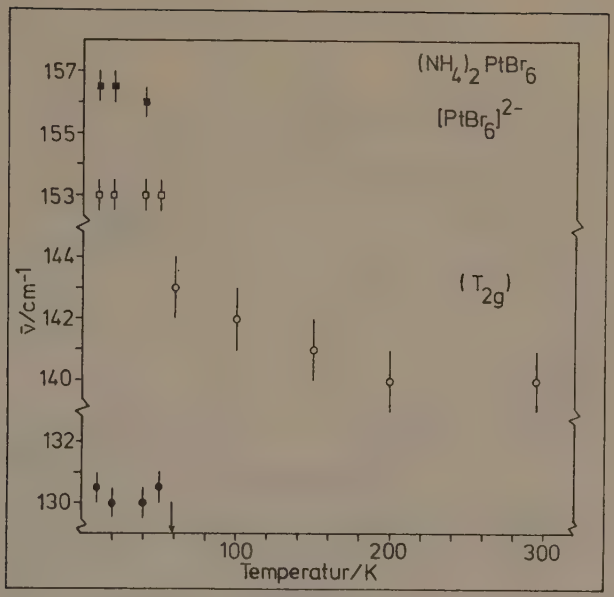


Abb. 5.31: Linienaufspaltung der internen T_{2g} in Abhängigkeit von der Temperatur in $(NH_4)_2PtBr_6$

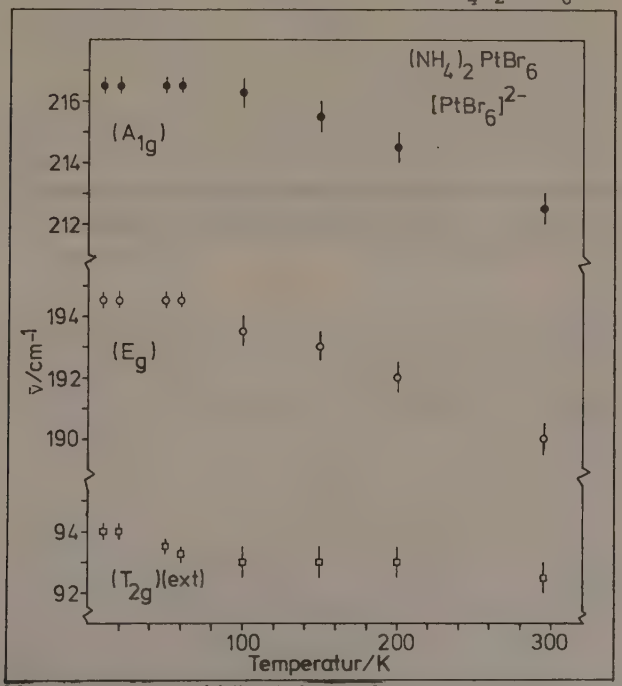


Abb. 5.32: Temperaturabhängigkeit der Ramanfrequenz in $(NH_4)_2PtBr_6$

Die relative Frequenzverschiebung ist am stärksten bei der E_g-Mode.

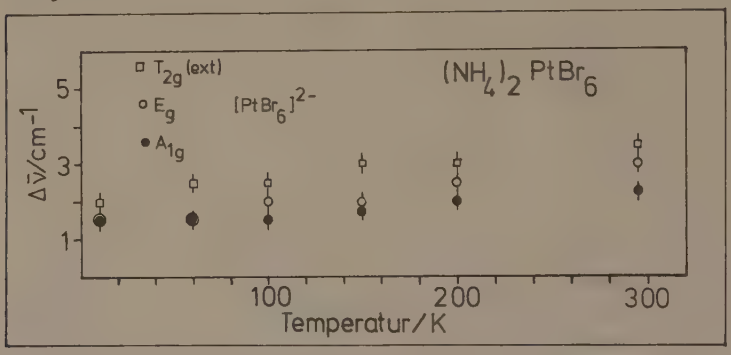


Abb. 5.33: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der internen und externen Moden in $(NH_4)_2PtBr_6$

Die Librationsmoden, die schon bei 32 K deutlich zu erkennen sind, zeigen im Vergleich mit den anderen hier vorgestellten Hexahalogenometallate, keine "quadratische" Abhängigkeit von der Temperatur. Es handelt sich hier also offensichtlich nicht um einen Soft Phonon getriebenen Phasenübergang, der die oben diskutierte Interpretation von McElroy und Armstrong stützen würde. In der Abbildung 5.34 ist die Temperaturabhängigkeit der Vibrationsmoden zu sehen.

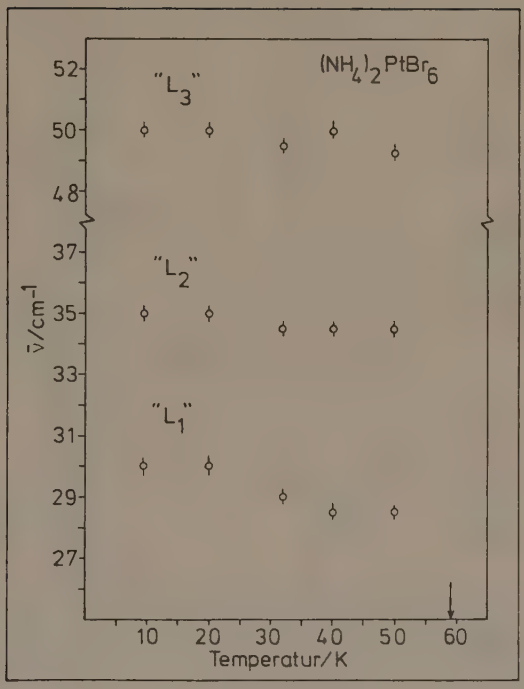


Abb. 5.34: Temperaturabhängigkeit der Librationsmoden in $(NH_4)_2PtBr_6$. Der Pfeil zeigt die Übergangstemperatur.

Untersucht wurden auch die internen Moden des NH_4-Moleküls. In der Abbildung 5.35 ist die interne T_{2g} (niederenergetisch) und ihr Verhalten bei Abkühlung dargestellt.

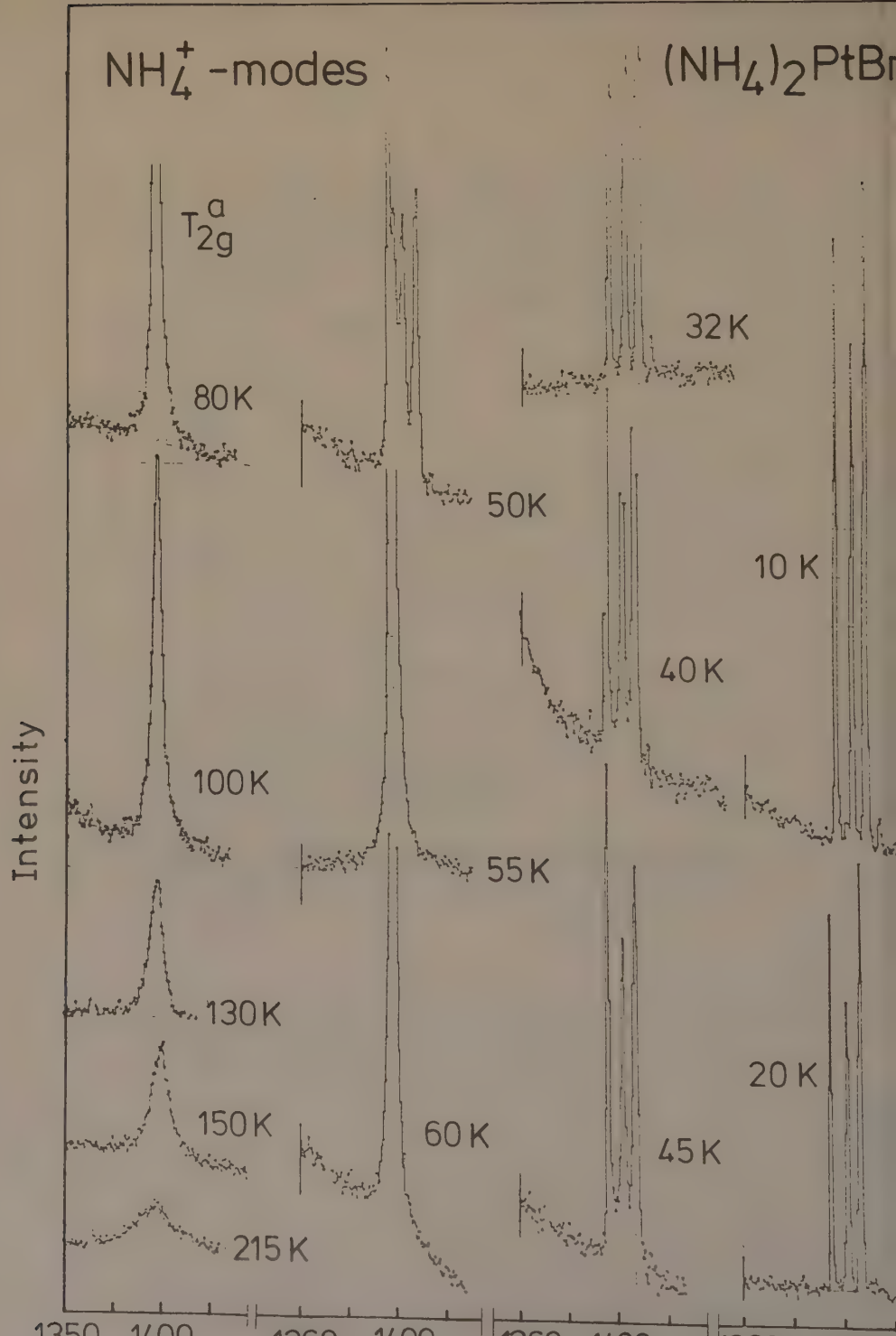

NH_4^+-modes
$(NH_4)_2PtBr$
T_{2g}^a
80K
100K
130K
150K
215K
50K
55K
60K
32K
40K
45K
10K
20K
Intensity
1350 1400
1360 1400
1360 1400
1360 1400
Raman shift $\bar{\nu}/cm^{-1}$

Abb. 5.35:

Bei Zimmertemperatur ist es nicht möglich gewesen diese Mode zu beobachten, da die Intensität unter der Nachweisgrenze der Versuchsapparatur liegen. Das Abkühlen bis auf 55 K bringt eine Änderung des Spektrums nur hinsichtlich der Intensität der Linie, die allmählich stärker wird. Bei 50 K, d.h. 8 K unterhalb der Übergangstemperatur, spaltet die Linie in drei intensive Komponenten auf. Trotz des kleinen Temperaturunterschieds zwischen den beiden Spektren tritt eine deutliche Änderung des Spektrums ein, wie man es bei einem Phasenübergang 1. Ordnung erwarten würde. Die Abbildung 5.36 zeigt die Linienlage in Abhängigkeit von der Temperatur.

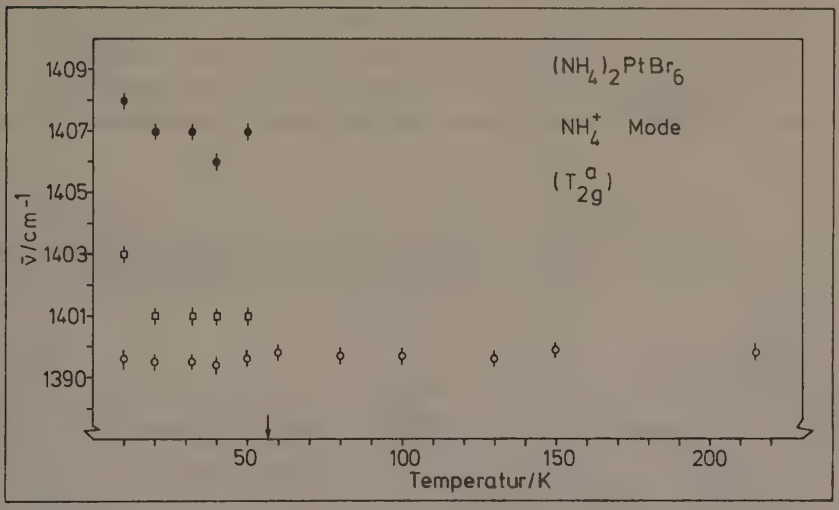


Abb. 5.36: Aufspaltung der niederenergetischen T_{2g} des NH_4-Moleküls. Der Pfeil zeigt die Übergangstemperatur

Weiteres Abkühlen auf 10° K verändert hauptsächlich die Linienbreite und macht die Aufspaltung der Linien deutlicher.

Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei den Moden in dem hochenergetischen Bereich beobachtet. Die Spektren bei verschiedenen Temperaturen sind in der Abbildung 5.37 wiedergegeben.

Bei 215 K ist es gelungen, die interne A_{1g}-Mode mit Energie von ca. 3141 cm^{-1}, trotz seiner schwachen Intensität, zu beobachten. Die Intensität ändert sich nicht viel bei Abkühlung auf 130 K, aber die Linie verschiebt sich auf 3136 cm^{-1}. Bei fortschreitender Abkühlung verkleinert die Linie sich, die bei der Ausgangstemperatur ziemlich breit ist und ihre Peakhöhe wird immer größer. Die Linienverschiebung dieser Mode ist sehr ausgeprägt und bei 10 K beträgt ihre Energie 3111 cm^{-1}; dies bedeutet eine Differenz von 30 cm^{-1} im Vergleich zu 215 K. In den Abbildungen 5.38 und 5.39 sind die Linienlagen bzw. Linienbreiten der A_{1g}-Mode in Abhängigkeit von der Temperatur eingetragen.

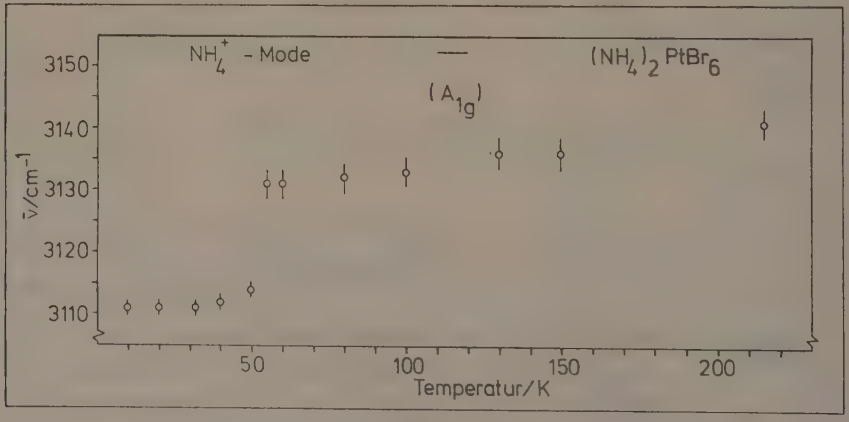


Abb. 5.38: Temperaturabhängige Frequenzverschiebung der A_{1g}-Mode des (NH_4)-Moleküls in $(NH_4)_2PtBr_6$

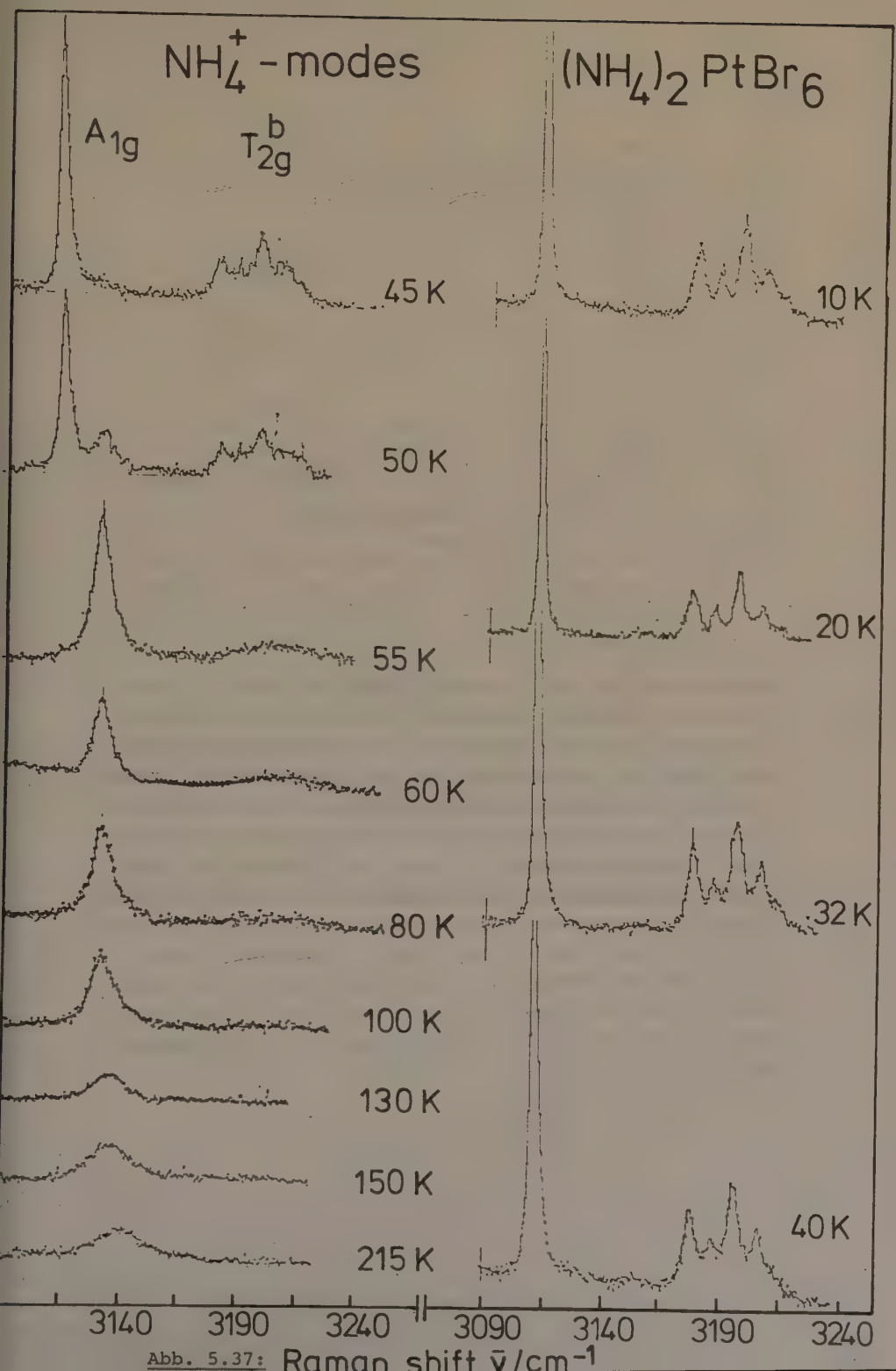

NH_4^+ - modes
A_{1g}
T_{2g}^b
$(NH_4)_2PtBr_6$
45 K
50 K
55 K
60 K
80 K
100 K
130 K
150 K
215 K
10 K
20 K
32 K
40 K
3140
3190
3240
3090
3140
3190
3240
Raman shift $\bar{\nu}$/cm^{-1}

Abb. 5.37:

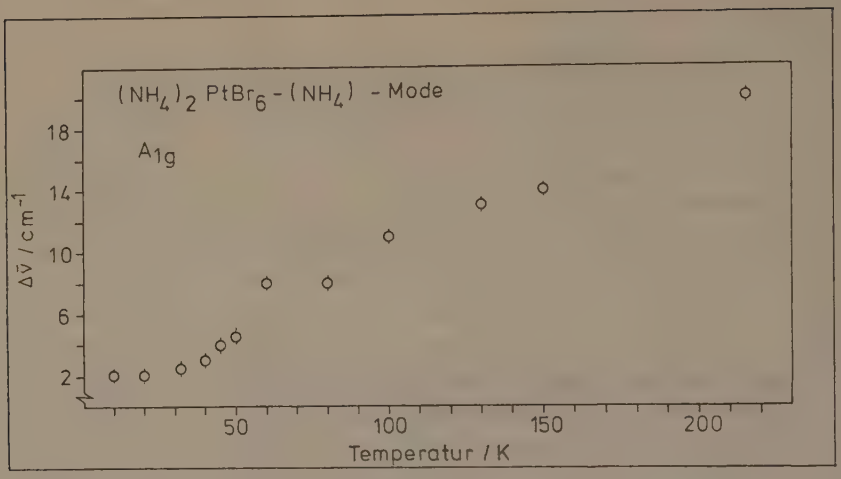


Abb. 5.39: Linienbreite der A_{1g}-Mode des (NH_4)-Moleküls in $(NH_4)_2PtBr_6$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Beobachtung der internen hochenergetischen T_{2g} Mode ist etwas problematisch gewesen. Erst bei 80 K erkennt man eine Andeutung dieser Mode. Bei 55 K kann man schon die Linie auf dem Energiebereich zwischen 3177 cm^{-1} und 3232 cm^{-1} begrenzen. Weiteres Abkühlen auf 50 K bringt statt einer einzigen Linie eine aufgespaltene Linie mit vier Komponenten mit sich. Diese Modifikation des Spektrums ist ähnlich dem der niederenergetischen T_{2g} Mode. Die beiden Komponenten mit Energie von ca. 3187 cm^{-1} bzw. 3207 cm^{-1} sind nicht zu deutlich zu erkennen. Es wäre vielleicht angemessen von angehenden Linien zu sprechen. Weiteres Abkühlen auf 10 K macht die Aufspaltung dieser Mode deutlicher, die in der Abbildung 5.40 wiedergegeben ist.

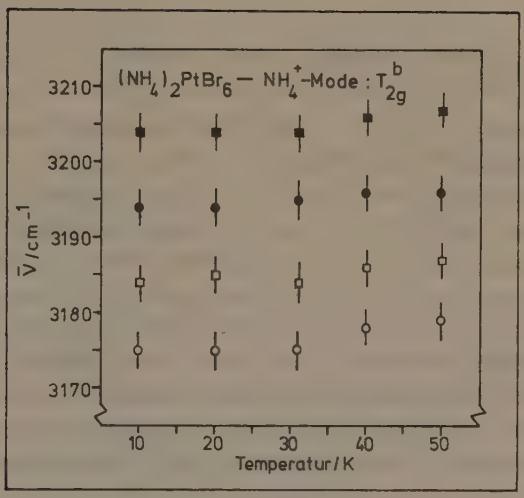


Abb. 5.40: Temperaturabhängige Linienaufspaltung der hochenergetischen T_{2g} Mode des (NH_4)-Moleküls in $(NH_4)_2PtBr_6$

Noch sichtbar im Spektrum ist eine kleine Linie in der rechten Flanke der A_{1g} Mode bei 50 K, die 5 K tiefer verschwindet. Eine Andeutung dieser Linie kann man schon bei 55 K an der Asymmetrie der A_{1g} erkennen.

Es ist leider nicht möglich gewesen, die interne E_g-Mode des NH_4-Moleküls zu beobachten.

5.2.5 Das System Rb_2TeBr_6

Das System Rb_2TeBr_6 hat in der Hochtemperaturphase ein kubisch-flächenzentriertes Gitter der Raumgruppe O_h^5 (Fm3m). Gillespie und Nyholm [52] haben vermutet, daß die Anionen $[TeX_6]^{2-}$ von der Oktaederform wegen des Effektes des einzigen Elektronpaares abweichen könnten. Jedoch stehen dazu viele kristallographische Untersuchungen im Widerspruch. Unter anderem haben Fergusson und Heveldet [53] den Wert a_o=10,771±0,004 Å für die kubische Gitterkonstante bestimmt und sie erklären, daß das einzige Elektronpaar nur einen Zuwachs des Te-X Abstands verursacht. Ein Beweis dafür ist die niedrige Frequenz der asymmetrischen T_{1u}-Mode in dem Infrarotspektrum.

Die von Rössler und Winter [5] durchgeführten DTA Messungen zeigen, daß die Kristallstruktur bis zum 77 K ungeändert bleibt, d.h. die Phasenübergangstemperatur ist nicht genau bestimmt worden. Wenn ein oder sogar mehrere Phasenübergänge überhaupt stattfinden, muß dies bei Temperatur tiefer als 77 K geschehen.

Raman- sowie Infrarot-Messungen sind von Adams und Morris [54] durchgeführt worden und Berg [43] hat die Messungen wiederholt und die Probe bis zum 100 K abgekühlt.

Ramanergebnisse:

In dieser Arbeit wurden temperaturabhängige Ramanmessungen an pulverförmigem Rb_2TeBr_6 durchgeführt. Die Messungen erstreckten sich über den Temperaturbereich 6 K bis 295 K und einige Spektren werden in der Abbildung 5.41 vorgestellt.

Aufgrund seiner Symmetrie besitzt Rb_2TeBr_6 in der kubischen Phase vier ramanaktive Schwingungsmoden. Die drei

internen T_{2g}-, E_g- und A_{1g}-Mode und die externe T_{2g}-Mode. In der Abbildung sind nur die internen Moden mit Energie 90 cm^{-1} bzw. 155 cm^{-1} und 181 cm^{-1} zu sehen und sie stimmen ziemlich gut mit denen von Adams und Morris gemessenen Werten überein, aber bei der E_g-Mode besteht eine Frequenzverschiebung von 5 cm^{-1}. Die externe T_{2g} konnte leider nicht gefunden werden.

Bei 295 K erscheint im Energiebereich von ca. 47 cm^{-1} ein Intensitätseinbruch, der wie ein Absorptionsband aussieht und bei Abkühlung allmählich verschwindet. Ähnlich verhält sich die schwache Satellitenlinie bei ca. 130 cm^{-1}- Adams und Mitarbeiter [54] sprechen auch über eine schwache Linie bei ca. 109 cm^{-1}.

Bis zum 70 K bleiben die Spektren fast unverändert, außer den beiden genannten Modifikationen und einem kleinen "Rücken" in der rechten Flanke der A_{1g} Linie, die bei 70 K durch eine angehende Linie ersetzt wird. Weiteres Abkühlen auf 30 K bringt bedeutsame Änderung der Spektren mit sich, die auf eine Strukturtransformation hinweisen.

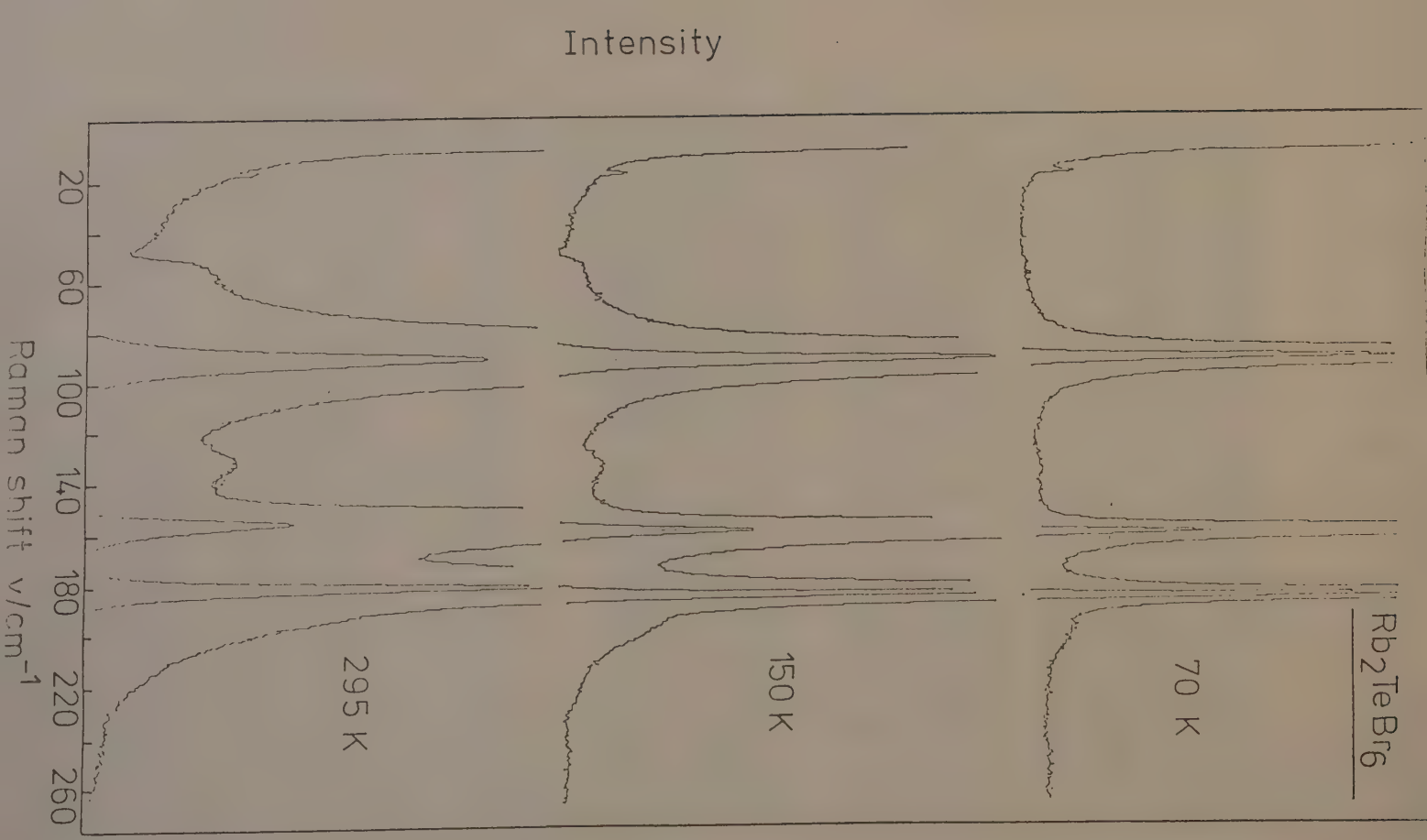


Abb. 5.41: Temperaturabhängige Ramanspektren des Rb_2TeBr_6

Abb. 5.41: Temperaturabhängige Ramanspektren des Rb_2TeBr_6

Zuerst beobachtet man das Auftauchen von zwei neuen Linien bei ca. 12,5 cm^{-1} und 19 cm^{-1}. Die höherenergetische Linie "S_2" ist mit Energie von ca. 17 cm^{-1} schon bei 40 K zu merken. Sie entsprechen Vibrationsmoden der Symmetrie T_{1g} und ihre Frequenzverschiebungen in Abhängigkeit von der Temperatur sind in der Abbildung 5.42 dargestellt.

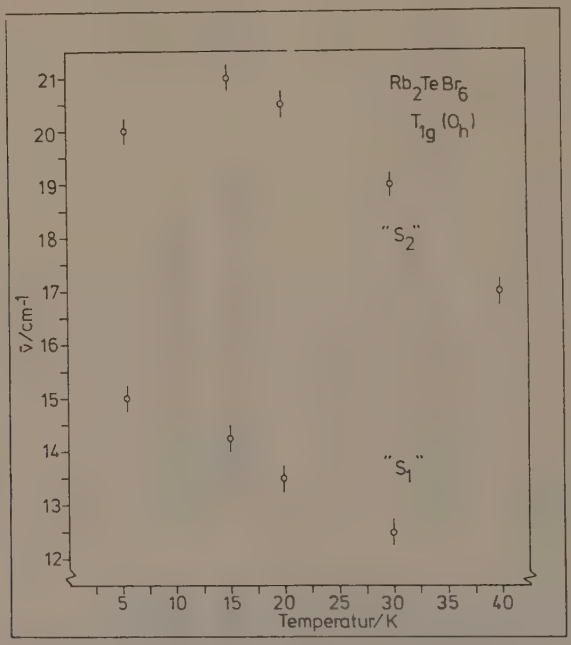


Abb. 5.42: Ramanverschiebung der Vibrationsmoden "S_1" und "S_2" in Rb_2TeBr_6

Die Linien "S_1" und "S_2" zeigen "Soft-Mode" Verhalten und eine "quadratische" Abhängigkeit der Frequenz von der Temperatur, wie es die Abbildung 5.43 deutlich macht.

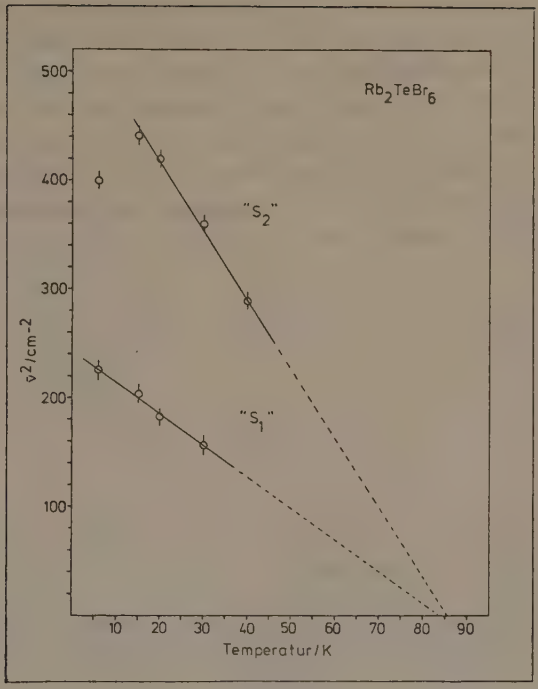


Abb. 5.43: "Quadratische" Temperaturabhängigkeit der "Soft-Mode" "S_1" und "S_2" in Rb_2TeBr_6

Die Temperaturabhängigkeit der Frequenzen werden durch die Ausdrücke

$$\omega^2_{S_1}(T) = -2{,}92\ (T_o - T)\ cm^{-2}\ K^{-1} \quad \text{und}$$

$$\omega^2_{S_2}(T) = -6{,}12\ (T_o - T)\ cm^{-2}\ K^{-1}$$

beschrieben. Die Extrapolation auf die Frequenz $\omega=0$ liefert die Übergangstemperatur

$$\bar{T}_o = 85{,}68\ K$$

Eine Andeutung der Linie "L_2" in dem Energiebereich von ca. 51,5 cm^{-1} ist schon bei 50 K vorhanden. Bei 30 K ist außerdem eine Asymmetrie der A_{1g}-Mode zu erkennen. Bei Abkühlung auf 20 K findet man am Platze dieser Asymmetrie eine Doppellinie. An der Stelle der ursprünglichen internen A_{1g}-Mode erscheinen zwei Linien mit Energien 179 cm^{-1} und 185 cm^{-1}. Die Linienlage bzw."Linienaufspaltung"der A_{1g}-Mode sind in der Abbildung 5.44 eingetragen.

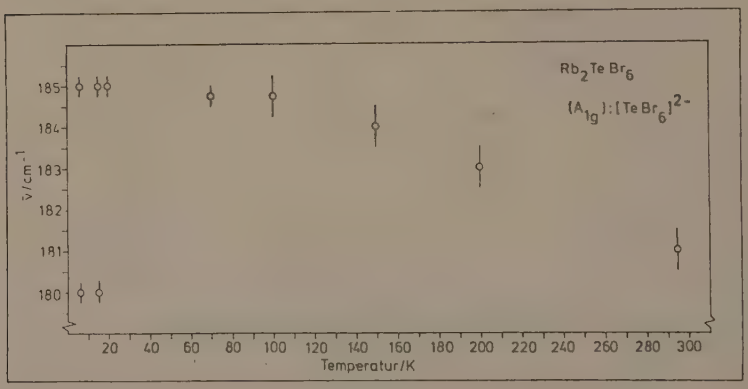


Abb. 5.44:"Aufspaltung"der internen A_{1g}-Mode in Rb_2TeBr_6

Noch bei 20 K erkennt man in dem Energiebereich unterhalb 60 cm^{-1} das Auftauchen von weiteren Librationsmoden neben den genannten "L_1" und "L_3", sowie eine schwache Linie in der linken Flanke der internen T_{2g}-Mode. In der Abbildung 5.45 sind die Frequenzen der drei Librationsmoden "L_1", "L_2" und "L_3" als Funktion der Temperatur wiedergegeben.

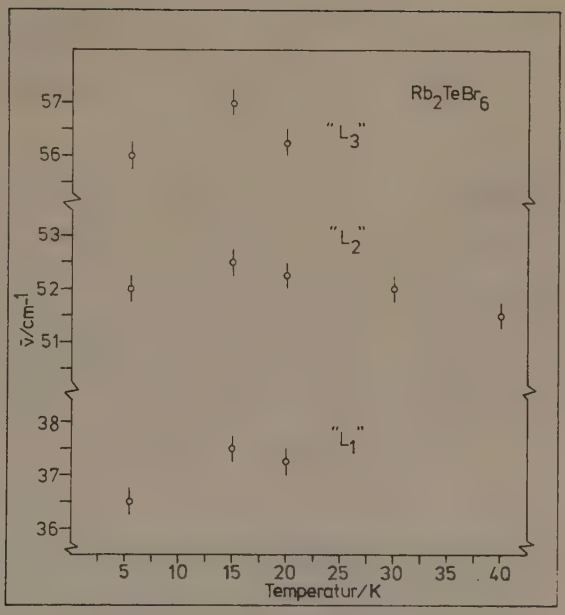


Abb. 5.45: Ramanverschiebung der Librationsmoden in Rb_2TeBr_6

Die Ramanmoden verschieben sich bei Abkühlung zu höheren Frequenzen und die Linienbreiten werden schmaler. Die Abbildungen 5.46 und 5.47 zeigen die temperaturabhängige Linienverschiebung bzw. Linienbreiten für die einzelnen Moden.

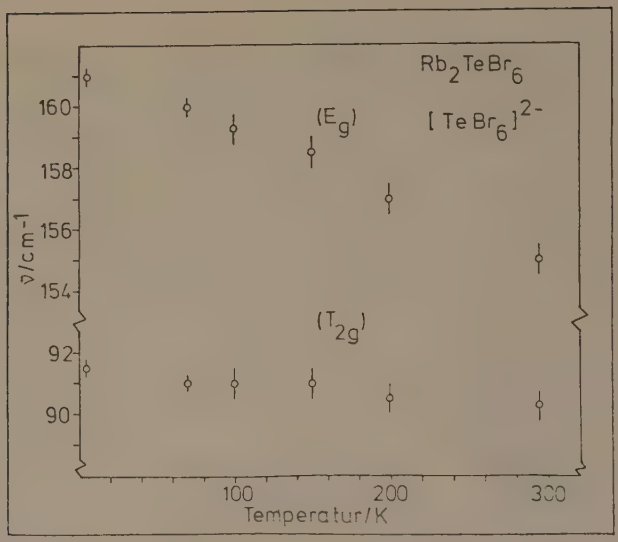


Abb. 5.46: Temperaturabhängige Ramanverschiebungen der internen E_g und T_{2g} in Rb_2TeBr_6

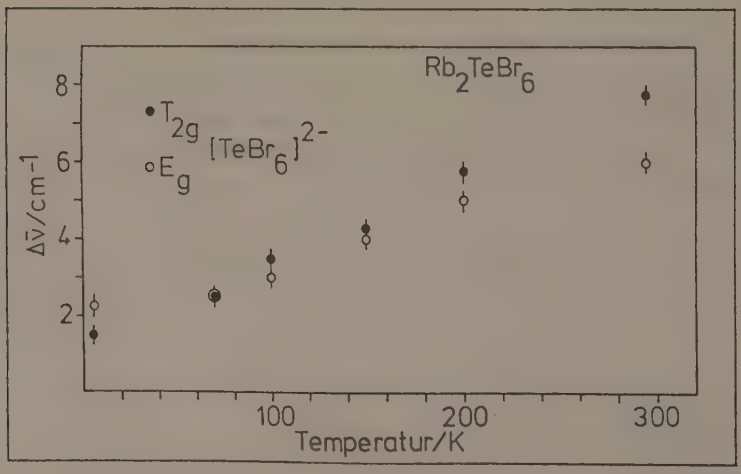


Abb. 5.47: Halbwertsbreite der internen T_{2g}- und E_g-Moden in Rb_2TeBr_6

Weiteres Abkühlen auf 6 K verursacht keine weitere wesentliche Änderung des Spektrums, außer daß die Peakhöhe der Linie bei ca. 200 cm^{-1} stark zunimmt.

Im Vergleich mit den Ergebnissen von Berg [43] sind die hier vorgestellten Resultate bei 100 K in sehr guter Übereinstimmung. Da der Autor nicht weiter abgekühlt hat, hat er die Librationsmode, die "Aufspaltung" der A_{1g}-Mode sowie die Linie in ihrer rechten Flanke nicht beobachten können, d.h., er hat den Einfluß des Phasenübergangs nicht bemerkt. Über die schwache Satellitenlinie bei ca. 140 cm^{-1} gibt es auch keinen Hinweis in der genannten Arbeit.

5.2.6 Das System $(NH_4)_2PdCl_6$

Die Struktur von $(NH_4)_2PdCl_6$ ist auch kubisch flächenzentriert mit der entsprechenden Raumgruppe O_h^5 (Fm3m) und wurde von Katelaar und Walsen [55] 1938 bestimmt. Einen verfeinerten Wert für die Gitterkonstante wird von Scharpe [56] berichtet und beträgt a_o=9,840±0,01 Å. In der "ASTM" Karte [57] findet man a_o=9,826 Å. Bell, Hall und Waters [58] haben die Ähnlichkeit des Atomradius von Palladium II und Palladium IV untersucht und für die Radiusgleichmäßigkeit entschieden ohne irgendwelchen weiteren Kommentar über die möglichen Effekte dieser Gleichmäßigkeit auf die Eigenschaften der beiden Verbindungen. Ramanmessungen bei Zimmertemperatur sind von Debeau und Poulet [29] durchgeführt worden. Rössler und Winter [5] haben nach DTA-Untersuchungen festgestellt, daß die Struktur von $(NH_4)_2PdCl_6$ stabil bis zum 1 K bleibt, d.h., wenn ein Phasenübergang überhaupt stattfindet, muß er bei Temperaturen unterhalb 1 K erfolgen. Weitere Experimentalergebnisse werden in der Literatur nicht gefunden. Die anscheinende Gleichgültigkeit für diese Verbindung liegt möglicherweise an der vermutlich tiefen Umwandlungstemperatur.

Ramanergebnisse:

Ramanmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur sind an pulverförmigem $(NH_4)_2PdCl_6$ durchgeführt worden. Der Zweck dieser Untersuchungen war ein möglicher Ergebnisvergleich mit den Verbindungen der Phasenübergänge bei nicht so tiefer Temperatur erleiden. In der Abbildung 5.48 sind nur zwei Spektren dargestellt und zwar das Spektrum bei 295 K und das Spektrum bei 50 K. Unterhalb 50 K wurden keine Messungen durchgeführt.

Bei Zimmertemperatur (295 K) zeigt das Spektrum die charakteristischen Linien einer kubischen Struktur, mit vier ra-

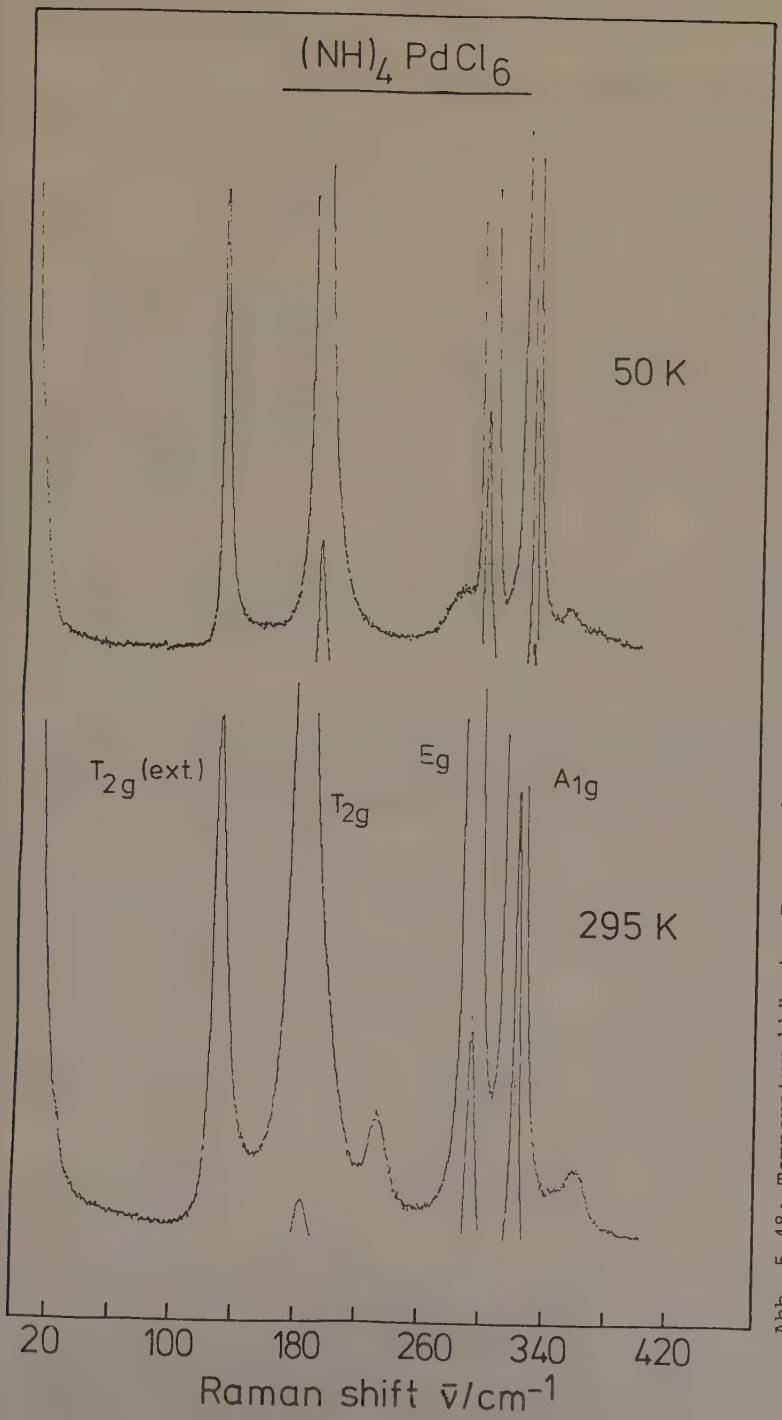


Abb. 5.48: Temperaturabhängige Ramanspektren des $(NH_4)_2PdCl_6$

manaktiven Moden. Es sind dies die externe T_{2g}- und die drei internen T_{2g}, E_g und A_{1g} Schwingungen, die nach steigenden Energien geordnet sind. Es besteht eine sehr gute Übereinstimmung mit denen von Debeau und Poulet [29] gemessenen Werten.

In den rechten Flanken der internen T_{2g}- und A_{1g}-Moden sind Satellitenlinien mit Energien von ca. 231 cm^{-1} und 357 cm^{-1} zu erkennen. Bei Abkühlung verhalten sie sich genau wie die anderen hier schon genannten Satellitenlinien. Ihre Intensitäten werden allmählich niedriger bis zu einer bestimmten Temperatur bei der sie vollkommen verschwinden.

Bei tiefer Temperatur hat das Spektrum sich nicht viel geändert. Anzumerken sei noch, daß die Andeutung einer Linie in der linken Flanke der E_g-Mode sogar schon bei 100 K vorhanden ist.

Die Verschiebung der Ramanfrequenz und die Linienbreiten in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen mit Ausnahme der externen T_{2g} keine Anomalität (Abbildung 5.49 und Abbildung 5.50).

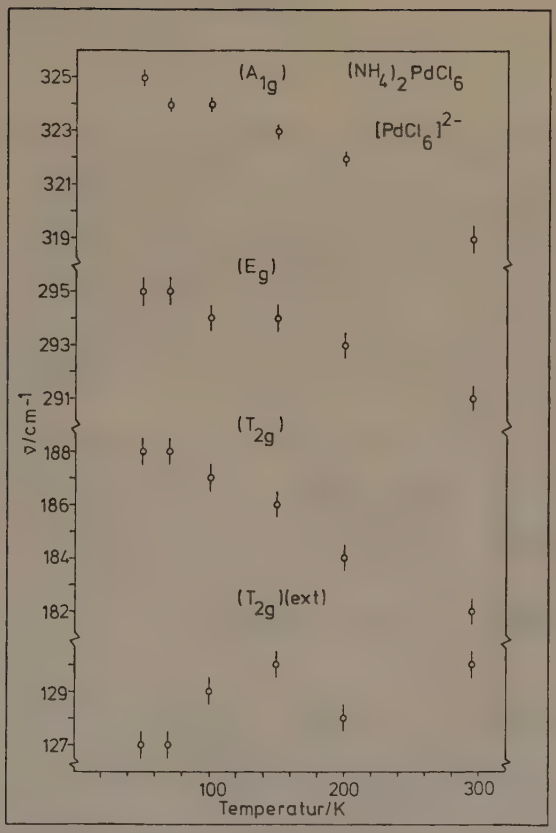


Abb. 5.49: Ramanverschiebungen der externen und internen Oktaedermoden in $(NH_4)_2PdCl_6$

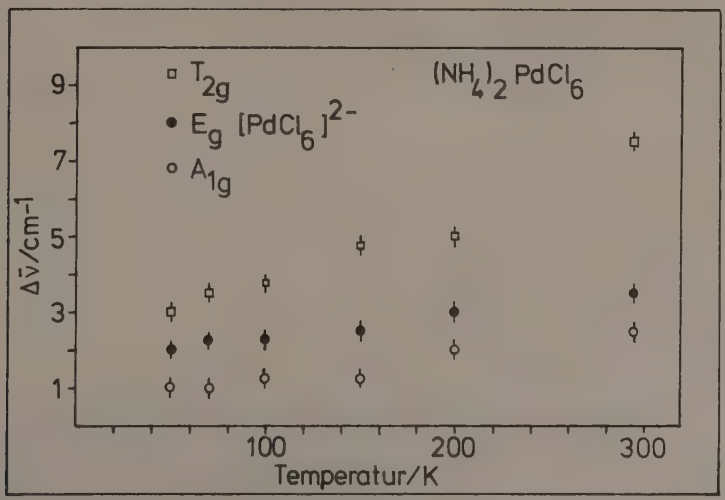


Abb. 5.50: Linienbreiten der internen Oktaedermoden von $(NH_4)_2PdCl_6$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Die interne Moden des NH_4-Moleküls sind auch untersucht worden. Leider waren die Untersuchungen aber nicht so erfolgreich wie im Fall von $(NH_4)_2PtBr_6$. Die Spektren bei Zimmertemperatur sowie bei tiefen Temperaturen besitzen sehr breite Linien und geringe Intensität. Die Beobachtung der internen hochenergetischen T_{2g} ist nicht möglich gewesen. Die Abbildung 5.51 zeigt temperaturabhängige Ramanverschiebungen der niederenergetischen T_{1g}- und der A_{1g}-Mode.

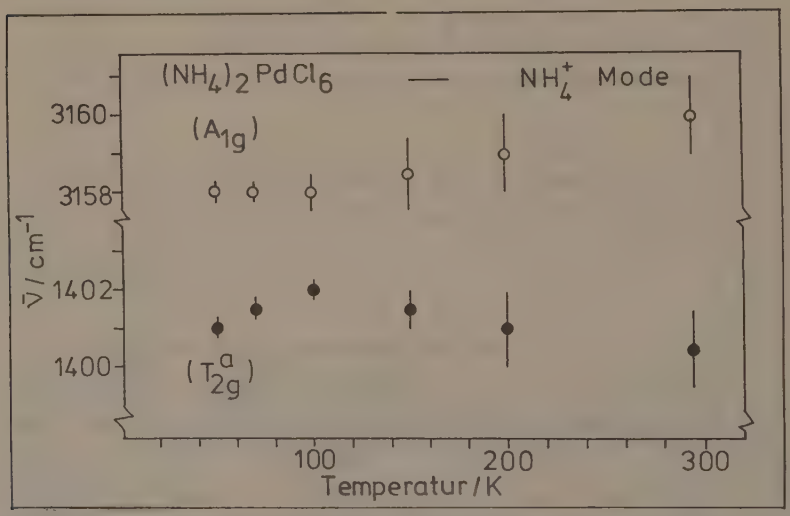


Abb. 5.51: Temperaturabhängige Frequenzverschiebung der T_{2g}-und A_{1g}-Moden des NH_4-Moleküls in $(NH_4)_2PdCl_6$

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten der A_{1g}- sowie der T^a_{2g}-Mode ist in der Abbildung 5.52 eingetragen.

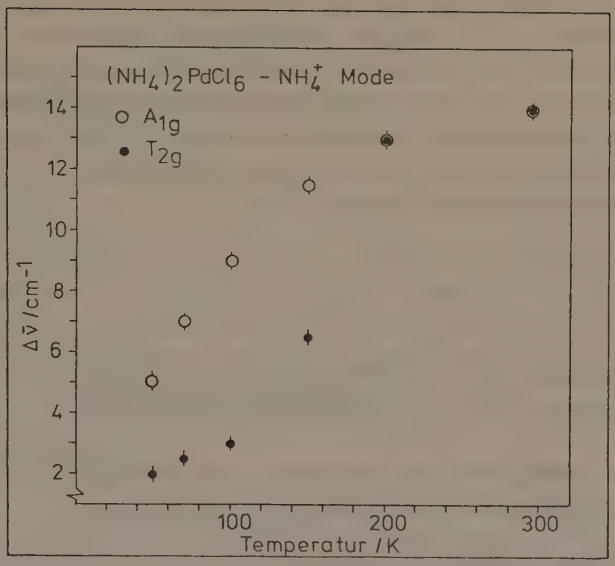


Abb. 5.52: Linienbreite der A_{1g}- und T^a_{2g}-Mode des (NH_4)-Moleküls in $(NH_4)_2PdCl_6$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Beide Moden zeigen von 50 K Temperatur ausgehend eine stark anomale Linienverbreiterung.

5.3 Fehlerbetrachtung

Da die gemachten Fehler in der Temperaturbestimmung schon im Abschnitt 5.1 angegeben worden sind, sollen sie hier nicht noch einmal aufgeführt werden. Es werden in diesem Abschnitt nur die Fehler in der Bestimmung der Intensitäten der Ramanlinien und somit die Fehler in den Depolarisationsgraden sowie die Fehler bei der Frequenz- und Linienbreitenbestimmung diskutiert.

5.3.1 Fehler bei der Bestimmung der Intensitäten der Ramanlinien und des Depolarisationsgrades

Für die Bestimmung der genannten Größen kommen hauptsächlich zwei mögliche Fehlerquellen in Betracht:

1. Die Linienform der Ramanlinie wurde als ein Dreieck angenommen und die Intensität als Höhe und mal Halbwertsbreite dieses Dreieck bestimmt.

2. Zusätzlich konnte man bei tiefer Temperatur die Höhe und Halbwertsbreite durch statistisches Rauschen in den Spektra nicht genau mit dem Lineal ausmessen.

Die Auswirkung des benutzten Verfahrens zur Berechnung des Depolarisationsgrades auf das Ergebnis wurde von Lütgert analysiert [59]. Ein Lorentzprofil stellt eine gute Fitgrundlage für viele Ramanlinien dar und das bedeutet, daß statt einer Phasenrelaxation eine Amplitudenrelaxation vorliegt. Damit kann für das Profil folgende Annahme gemacht werden:

$$I(\nu) = \frac{A}{1 + \left(\frac{2}{\Gamma}\right)^2 (\nu - \nu_o)^2}$$

wobei A : Amplitude der Linie
Γ : Halbwertsbreite
ν_o: Frequenz des einfallendes Lichtes
ν : Ramanfrequenz

Die Intensität errechnet sich somit zu

$$I_{ges} = \int_{-\infty}^{\infty} I(\nu)d\nu = A\Gamma \frac{\pi}{2}$$

Die tatsächliche Intensität ist also um 57 % größer als die durch ein Dreieck der Fläche $A \cdot \Gamma$ (Höhe mal Halbwertsbreite) genähert. Was darauf zurückzuführen ist, ist daß die flach auslaufenden Flanken hierbei unberücksichtigt bleiben. Für den Depolarisationsgrad erhält man

$$\rho = \frac{A_{\perp}\,\Gamma_{\perp}}{A_{\parallel}\,\Gamma_{\parallel}}$$

$\perp$ und $\parallel$ betreffen die Polarisationsrichtungen. Die rechte Seite der Gleichung folgt aus der Tatsache, daß die Halbwertsbreite einer Ramanlinie von der Stellung des Analysators unabhängig ist, d.h. es gilt $\Gamma_{\perp} = \Gamma_{\parallel}$. Damit ist gezeigt, daß das benutzte Verfahren sich in keinerlei Weise auf das Ergebnis auswirkt. Zudem sind die Maxima der Linien die Punkte mit dem günstigsten Signal-Rausch Verhältnis. Nach der Poisson-Statistik gilt für den Fehler im Maximum:

$$\frac{A_{\perp}}{A_{\parallel}} = \sqrt{\frac{A_{\perp}}{A_{\parallel}}}$$

Mit dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz läßt sich der wahrscheinliche Fehler für den Depolarisationsgrad angeben:

$$\Delta\rho = \sqrt{\frac{1}{A_{\parallel}}}\sqrt{(\rho + \rho^2)}$$

Für die gemessenen Werte wurde folgender Fehler angenommen:

$T = 295\ K$

A_{1g} : $\frac{\Delta\rho}{\rho} = 25\ \%$

T_{1g} : $\frac{\Delta\rho}{\rho} = 20{,}6\ \%$

Da die Messung des Depolarisationsgrades für die E_g-Mode bei Zimmertemperatur nicht möglich gewesen ist, wird hier eine Messung bei tiefer Temperatur berücksichtigt:

$T = 163\ K$

A_{1g} : $\frac{\Delta\rho}{\rho} = 8\ \%$

T_{2g} : $\frac{\Delta\rho}{\rho} = 13\ \%$

E_g : $\frac{\Delta\rho}{\rho} = 22\ \%$

Nach jedem Abkühlen ist die Justierung überprüft worden und mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit wurde nicht immer exakt an der gleichen Stelle auf der Probe gemessen. Diese Tatsache hat mit Sicherheit einen Teil der Streuung in den Werten verursacht.

5.3.2 Fehler bei der Frequenz- und Linienbreitenbestimmung

Die Spektren sind auf Millimeterpapier aufgenommen worden. In den meisten Fällen waren die Scangeschwindigkeit des Doppelmonochromators und Geschwindigkeit des X-Y-Schreibers gleich. Es entsprachen 1 mm auf dem Papier 1 cm^{-1}. Bei einer Ableseungenauigkeit von etwa ±0,5 mm kann man einen Fehler in der Frequenz- und Linienbreitenbestimmung von ±0,25 cm^{-1} angeben. Das Auflösungsvermögen des Doppelmonochromators wird von Spex bei 17 268 cm^{-1} mit 0,15 cm^{-1} angegeben. Die Genauigkeit beträgt ±1 cm^{-1} mit einer Wiederholbarkeit von 0,2 cm^{-1}. Daraus ist zu entnehmen, daß die Hauptfehlerquelle durch die Güte des Doppelmonochromators bestimmt wird. Aus diesem Grund ist bei der Linienbreitenbestimmung die Gerätefunktion des Doppelmonochromators zu berücksichtigen. Der Raumfilter hat die Frequenz- und Linienbreitenbestimmung bei Frequenzen, die in der Nähe der Anregungslinie liegen, etwas erleichtert. Ohne Raumfilter wird diese Bestimmung durch die störende Rayleightflanke erschwert gewesen. Trotzdem kann ein "soft-mode" mit dem verwendeten Doppelmonochromator bis zu etwa 8 cm^{-1} verfolgt werden.

6. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Die untersuchten Komplexionenverbindungen des Typs A_2MX_6 werden in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab. 1: Komplexionenverbindungen und Übergangstemperatur

Verbindungen	Struktur bei Zimmertemperatur	Raumgruppe	Übergangs-temperatur: K
K_2ReBr_6	kubisch	O_h^5-Fm3m	269-257 246-225
K_2PtBr_6	kubisch	O_h^5-Fm3m	169-143-137 105-78
K_2TeBr_6	monoklin	C_{2h}^5-$P2_1/n$	434-405-243
$(NH_4)_2PtBr_6$	kubisch	O_h^5-Fm3m	58
Rb_2TeBr_6	kubisch	O_h^5-Fm3m	<77
$(NH_4)PdCl_6$	kubisch	O_h^5-Fm3m	<4

Die meisten der untersuchten Verbindungen sind bei Zimmertemperatur kubisch. In der letzten Spalte ist der Bereich der strukturellen Übergangstemperaturen aufgelistet. Für K_2ReBr_6 wird ein zusätzlicher magnetischer Phasenübergang bei 15 K gefunden. Rössler [5].

6.1 Das System K_2ReBr_6

In der Tabelle 2 ist die Zahl aller Schwingungen von K_2ReBr_6 und ihre Frequenzen bei Temperaturen oberhalb und unterhalb den Übergangstemperaturen T_c aufgeführt.

Tab. 2: Änderung der Zahl von Komponenten der ramanaktiven Schwingungen von K_2ReBr_6

Ramanmode	Zahl von Komponenten		Frequenz - cm^{-1}	
	$T>T_c$	$T<T_c$	T=295 K	T=20 K
ext $T_{2g}(\nu_8,K)$	-	-	-	-
$T_{2g}(\nu_5,ReBr_6)$	1	4	114,50	106,50-111,50 119,00-122,25
$E_g(\nu_2,ReBr_6)$	-	1	178,50	179,75
$A_{1g}(\nu_1,ReBr_6)$	1	1	217,50	218,50
$T_{1g}(ReBr_6$-"soft")	-	1	-	28,50
Librationsmoden	-	2		45,50-50,25
Zusätzliche	-	4		78,75-83,00 89,00-72,50

Die externe T_{2g}-Mode wurde nicht gefunden. Bisher ist diese Mode bei einigen Brom-Salzen in der kubischen Phase, wie z.B. K_2SnBr_6, Rb_2SnBr_6, K_2TeBr_6 und Rb_2TeBr_6 noch nicht beobachtet worden. Das Auftauchen und die Aufspaltung der Linie, die bei Abkühlung auf Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur T_{c4} = 225 K im Energiebereich der externen Gitterschwingung auftaucht, sowie die Aufspaltung der internen T_{2g}-Mode entspricht einer Symmetrieerniedrigung. Das Auftauchen zusätzlicher Linien, kann folgendermaßen erklärt werden. Bei der Phasenumwandlung wird das Volumen der Elementarzelle verdoppelt, was dazu führt, daß alle X-Punkt Moden auf den Γ-Punkt "zurückgefaltet" werden. Die Symmetrieerniedrigung und die Rückfaltung des X-Punktes auf den Γ-Punkt lassen die Moden ramanaktiv werden.

Eine Aussage über die Zwischenphasen unterhalb T_{c1}, T_{c2} und T_{c3} ist mit den Ramanspektroskopieergebnissen alleine nicht möglich. Der Temperaturabstand der einzelnen Phasenübergänge ist zu gering, um signifikante Änderung der Ramanspektren zu erzeugen..

Informationen über den Typ und die Ordnung von strukturellen Phasenübergängen können mit Hilfe von spezifischen Wärmemessungen erhalten werden. Im Fall von K_2ReBr_6 ist diese nach der von Busey und Mitarbeitern [32] vermessenen Wärmekapazität nicht einfach interpretierbar. Es gibt zwischen 270 K und 220 K einen anomalen Verlauf der Wärmekapazität. Ab 270 K wächst C_p bis zum maximalen Wert bei 246 K. Dann nimmt die Wärmekapazität wieder ab und bei 225 K wieder zu. Oberhalb T_{c1} = 269 K ist die Wärmekapazität niedriger als unterhalb T_{c4} = 225 K.

Nach der Landau Theorie [6] und in der Betrachtung des Soft-Moden Temperaturverhaltens könnte man sich für einen 2. Ordnung Phasenübergang entscheiden.

Um die polarisationsabhängige Ramanmessungen zu analysieren, kann man davon ausgehen, daß der Sprung im Depolarisationsgrad des von der internen A_{1g}-Mode ramangestreuten Lichts (s. Abb. 5.11) von einer sprunghaft steigenden optischen Anisotropie des Kristalls sowie von der Symmetrieerniedrigung und damit einer Änderung der Raman-Tensoren herrührt.

Das anomale Temperaturverhalten des Depolarisationsgrades der internen Oktaedermode A_{1g} bei Temperaturen höher als 250 K und die internen T_{2g} über den gesamten Temperaturbereich, d.h. die hohe Restdepolarisation, hat seine Ursache in Mehrfachreflexionen und Brechung des einfallenden und ramangestreuten Lichts an Grenzschichten zwischen fester Kristallsubstanz und flüssigen Lösungsmitteln, die

die während des Wachstums im Kristallgefüge entstandenen Risse füllen. Die Güte des benutzten Einkristalls beeinflußt merklich die Depolarisationsgradmessungen der Ramanstreuung. Z.B. hat Hendrix [42] in K_2SnCl_6 in der kubischen Phase bezüglich des Streulichtes der internen A_{1g}-Mode eine konstante, vom theoretischen Wert $\rho = 0$ abweichende Restdepolarisation von $\rho = 0{,}2$ gefunden, die von Störungen im Kristall wie dünne, trübe Fädchen herrührt. Im Fall eines optisch vollständigen klaren Kristalls erhält man eine konstante Restdepolarisation von $\rho = 0{,}05$.

Da sowohl Doppelbrechung als auch Absorption den Depolarisationsgrad beeinflussen, wären entsprechende Messungen zur weiteren Klärung der Strukturen des Bereichs zwischen den Phasenübergängen notwendig.

6.2 Das System K_2PtBr_6

In der Tabelle 3 ist die qualitative Änderung der Ramanspektren von K_2PtBr_6 zusammengestellt.

Tab. 3: Änderung der Zahl von Komponenten der ramanaktiven Schwingungen von K_2PtBr_6

Ramanmode	Zahl von Komponenten $T>T_c$	Zahl von Komponenten $T<T_c$	Frequenz - cm^{-1} T=295 K	Frequenz - cm^{-1} T=5 K
ext $T_{2g}(\nu_8,K)$	1	3	76,00	79,00-82,50
				85,25
$T_{2g}(\nu_5,PtBr_6)$	1	4	112,25	101,25-108,00
				115,75-119,50
$E_g(\nu_2,PtBr_6)$	1	1	192,50	195,75
$A_{1g}(\nu_1,PtBr_6)$	1	1	215,50	217,00
$T_{1g}(PtBr_6$-"soft")	-	2		22,00-30,00
Librationsmoden	-	3		35,00-45,00
				48,00
Zusätzliche	-	1		69,00
	1	-	166,50	-

Die Aufspaltung der internen und externen T_{2g}-Moden, sowie das Auftauchen zusätzlicher Linien weisen auf eine Symmetrieerniedrigung von K_2PtBr_6 bei tiefen Temperaturen hin. Die mehrfache Aufspaltung dieser Mode ist auch eine Folge der Verdoppelung der Elementarzelle, d.h. es liegt ein Phasenübergang am X-Punkt vor. Durch die Verdoppelung werden Moden, die in kubischer Phase am X-Punkt liegen, durch "Rückfalten" auf den Γ-Punkt ramanaktiv. Auf den X-Punkt Phasenübergang von K_2PtBr_6 ist schon von Van Driel [44] (NQR-Messungen, hingewiesen worden.

Die Temperaturabhängigkeit der S_1- und S_2-Moden zeigt Soft-Mode Verhalten. Dieses weist auf einen Phasenübergang 2. Ordnung hin.

Ob der Kristall bei Temperaturen unterhalb 169 K eine tetragonale Symmetrie und bei 143 K eine noch niedrigere Symmetrie besitzt, wie Berg [43] berichtet, ist mit den Ramanmessungen nicht zu klären. Das Abkühlen auf 140 K führt zu keiner großen Änderung des Spektrums. Nur die Intensitätsverminderung der externen T_{2g}-Mode ist deutlich zu erkennen. Diese Tatsache könnte als Hinweis auf einen angehenden Phasenübergang dienen.

Die starke Satellitenlinie deren Intensität bei 5 K zu Null geht, zeigt ein merkwürdiges zu T^2 proportional Intensitätsverhalten. Möglicherweise stammt diese Linie aus einer Differenzschwingung, die bei hohen Temperaturen angeregt ist.

6.3 Das System K_2TeBr_6

Die Tabelle 4 enthält die Zahl von Komponenten aller ramanaktiven Schwingungsmoden von K_2TeBr_6 bei Temperaturen oberhalb und unterhalb der Übergangstemperaturen.

Tab. 4: Zahl von Komponenten aller Schwingungen von K_2TeBr_6

Ramanmode	Zahl von Komponenten $T>T_c$	Zahl von Komponenten $T<T_c$	Frequenz - cm^{-1} T=450 K	Frequenz - cm^{-1} T=6 K
$T_{2g}(\nu_8,K)$	-	-	-	-
$T_{2g}(\nu_5,TeBr_6)$	1	10	89,00	63,25-69,75-73,00 78,00-82,75-88,00 93,50-111,00-114,00 123,00
$E_g(\nu_2,TeBr_6)$	1	3	152,00	154,00-156,50-163,00
$A_{1g}(\nu_1,TeBr_6)$	1	1	176,30	177,00
Librationen	-	4	-	26,50-32,00 40,50-47,50
Zusätzliche	-	1	-	187,00

K_2TeBr_6 zeigt drastische Änderungen des Ramanspektrums im Temperaturbereich zwischen 450 K und 6 K.

In der monoklinen Phase, d.h. bei Zimmertemperatur, sind die Librationsmoden ramanaktiv aber sie zeigen bei Abkühlung kein Soft-Mode Verhalten. Die drei Linien in der Position der ehemaligen T_{2g}-Mode haben die Energien 75,5 cm^{-1}, 90 cm^{-1} und 97 cm^{-1}. Trotz der von Donaldson [48] beschriebenen Zuordnung ist die niederenergetische Linie möglicherweise eine Folge der Aufspaltung dieser internen Oktaedermode. Ihre hohe Intensität liefert ein starkes Argument gegen ihre Identifizierung als externe T_{2g}-Mode. Sinnvoller erscheint die von Berg [43] vorgeschlagene Erklärung,

daß die drei genannten Moden eine "Mischung" der T_{2g} extern und intern sind.

Die als externe T_{2g} identifizierte Mode, die mit Energie 75,5 cm^{-1}, zeigt schon bei 200 K eine angehende Aufspaltung, die aber bei 100 K total verschwunden ist. Bei dieser Temperatur zeigt die interne T_{2g}-Mode eine sechsfache Aufspaltung. Bei 40 K und 6 K ist schwer gut zu identifizieren welche aufgespaltene Linie aus der externen oder internen T_{2g}-Mode stammt. Die Intensität der externen T_{2g} verringert sich stark bei abnehmender Temperatur.

Die Aufspaltung der E_g-Mode, die bei 40 K stattfindet, ist zum ersten Mal bei einer A_2MX_6-Verbindung beobachtet worden.

Zwischen 100 K und 40 K findet wahrscheinlich ein neuer Phasenübergang statt. Die Argumente dafür sind:

- die drei Linien mit Energie höher als 200 cm^{-1} verschwinden,
- neue Linien mit Energie von ca. 185 cm^{-1} und 140 cm^{-1} tauchen auf und
- die starke Intensitätsänderung der Mode bei 75 cm^{-1}.

Der Phasenübergang kann von 1. Ordnung sein, wenn die Librationsmoden stehenbleiben. Armstrong [45] berichtet über einen X-Punkt Phasenübergang von K_2TeBr_6 mit Verdoppelung der Elementarzelle.

Es wäre sinnvoll, temperaturabhängige röntgenographische Messungen an K_2TeBr_6 durchzuführen, da hiermit entschieden werden könnte, ob die zusätzlichen Linien in der Tat Folge eines weiteren Phasenübergangs sind.

6.4 Das System $(NH_4)_2PtBr_6$

In der Tabelle 5 sind zusätzlich zur Zahl der Komponenten aller $[PtBr_6]^{2-}$-Oktaederschwingungen auch der internen Schwingungen der $(NH_4)^+$ Moleküle aufgelistet

Tab. 2: Änderung der Zahl von Komponenten der ramanaktiven Schwingungen von $(NH_4)_2PtBr_6$

Ramanmoden	Zahl von Komponenten $T>T_c$	$T<T_c$	Frequenz - cm^{-1} T=295 K	T=10 K
ext.$T_{2g}(\nu_8,NH_4)$	1	1	92,50	94,00
$T_{2g}(\nu_5,PtBr_6)$	1	3	140,00	130,50-153,50 156,50
$E_g(\nu_2,PtBr_6)$	1	1	190,00	194,50
$A_{1g}(\nu_1,PtBr_6)$	1	1	212,50	216,00
Librationsmode	-	3	-	30,00-35,00 50,00
Zusätzliche	1	-	155,25	-
			-	172,00-229,00 240,50
			T=215 K	T=10 K
$T_{2g}(\nu_4,NH_4)$	1	3	1398,00	1396,00-1403,00 1408,00
$A_{1g}(\nu_1,NH_4)$	1	1	3141,00	3111,00
			T=50 K	T=10 K
$T_{2g}(\nu_3,NH_4)$	-	4	3179,00-3187,00 3196,00-3207,00	3175,00-3184,00 3194,00-3204,00

In dem Sinn der Landau Theorie erfährt der $(NH_4)_2PtBr_6$-Kristall einen 1. Ordnung Phasenübergang da die Librations-

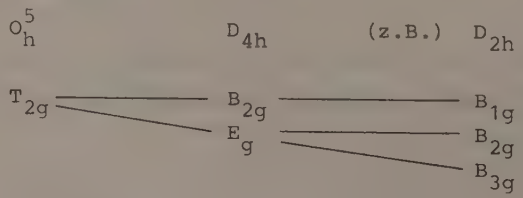
mode kein Soft-Mode-Verhalten zeigen, d.h. sie zeigen keine Frequenzverschiebung, sondern erscheinen bei Abkühlung abrupt. Der Phasenübergang wird durch eine Verzerrung der Elemetarzelle hervorgerufen ohne irgendeine Drehung der Oktaedern. Bei 50 K spaltet die Linie der internen T_{2g}-Mode plötzlich auf. Diese abrupte Aufspaltung kann einer tetragonalen Verzerrung entsprechen, was in Übereinstimmung mit Armstrong und Mitarbeitern [51], [60] wäre.

Für die mehr als dreifache Aufspaltung der hochenergetischen Tetraedermode T_{2g} des NH_4^+-Ions sind zwei Gründe möglich:

1) Durch Verdopplung der Elementarzelle werden Moden, die in der Hochtemperaturstruktur am X-Punkt lagen, durch "Rückfalten" auf den Γ-Punkt ramanaktiv. In Widerspruch dazu steht jedoch die nur dreifach aufgespaltene T_{2g}-Oktaedermode.

2) Dadurch daß in der Elementarzelle des $(NH_4)_2PtBr_6$ zwei Ammoniumtetraeder liegen, gibt es zu der T_{2g}-Schwingung eine äquivalente Mode T_{1u}, die sich von der T_{2g}-Mode nur durch die Phasenbeziehung der Bewegung zweier nicht äquivalenter Tetraeder unterscheidet. Die Energie sollte in der gleichen Größenordnung liegen. Durch den Phasenübergang könnte diese Mode ramanaktiv geworden sein.

Angesichts der dreifachen Aufspaltung der internen T_{2g}-Oktaedermode sowie die niederenergetischen T_{2g}-Tetraedermode kann man sagen, daß der Kristall bei Temperatur tiefer als 50 K eine Symmetrie niedriger als Tetragonal hat, was man mit Hilfe einer gruppentheoretischen Korrelationstabelle veranschaulichen kann, d.h.



Die Abweichung von der tetragonalen Symmetrie ist jedoch nur gering, die aufgespaltenen Linien liegen dicht zusammen. Diese Interpretation ist in Widerspruch zu der von Armstrong [60]. Er weist auf eine resultierende tetragonale Struktur hin, deren Raumgruppe D_{4h} ist.

6.5 Das System Rb_2TeBr_6

In der Tabelle 6 sind die Zahl aller Schwingungen von Rb_2TeBr_6 und ihre Frequenzen bei Zimmertemperatur und bei 6 K angeführt. Die Übergangstemperatur ist T_c < 77 K.

Tab. 6: Änderung der Zahl von Komponenten der ramanaktiven Schwingungen von Rb_2TeBr_6

Ramanmode	Zahl von Komponenten $T>T_c$	Zahl von Komponenten $T<T_c$	Frequenz - cm^{-1} T=295 K	Frequenz - cm^{-1} T=6 K
$T_{2g}(\nu_8, Rb)$	-	-	-	-
$T_{2g}(\nu_5, TeBr_6)$	1	1	90,00	90,75
$E_g(\nu_2, TeBr_6)$	1	1	155,00	160,00
$A_{1g}(\nu_1, TeBr_6)$	1	1	180,50	185,00
$T_{1g}(TeBr_6$-"soft")	-	2	-	15,00-20,00
Librationsmode	-	3	-	36,50-52,00
				56,00
Zusätzliche	1	-	130,00	
	-	3	-	79,50-180,00
				201,00

Der Fall von Rb_2TeBr_6 charakterisiert deutlich einen X-Punkt Phasenübergang. Die Argumente dafür liefern die Spektren schon bei T=30 K: das Auftauchen von zwei Linien in der Laserflanke, die Linien in dem Energiebereich von ca. 51,5 cm^{-1}

sowie die Asymmetrie der A_{1g}-Mode (s. Abb. 5.41). Die zweifache Linie an der Stelle dieser Mode bei T=20 K bedeutet in der Tat keine Linienaufspaltung, weil die A_{1g}-Mode nur einfach entartet ist. Die zweite Linie mit einer Energie von ca. 180 cm^{-1} ist eine Folge der Verdoppelung der Elementarzelle bei dem Phasenübergang. Die Mode am X-Punkt wird auf den Γ-Punkt gefaltet und im Spektrum ist eine vermeintliche Aufspaltung der A_{1g}-Mode zu sehen.

Gemäß der Landau Theorie ist der Phasenübergang von Rb_2TeBr_2 2. Ordnung, wie das Soft-Mode-Verhalten der "L_1"- und "L_2"-Moden deutlich erklären.

Die genaue Bestimmung der Phasenübergangstemperatur ist nur mit der Ramanspektroskopie in diesem Fall nicht möglich gewesen. Die Extrapolation der quadratischen Abhängigkeit der Soft-Mode Frequenz mit der Temperatur kann eine falsche Übergangstemperatur liefern. Diese Schwierigkeit tritt auf, weil die Beobachtung dieser Mode in der Nähe des Phasenübergangs nicht möglich ist. Ihre Energie wird bei zunehmender Temperatur drastisch kleiner, die Linie verschwindet in der Laserflanke.

6.6 Das System $(NH_4)_2PdCl$

Die Tabelle 7 zeigt die Zahl von Komponenten der ramanaktiven Schwingungen von $(NH_4)_2PdCl_6$ einschließlich der internen Ramanmode der NH_4-Tetraeder.

Temperaturabhängige Ramanspektren zeigen, daß diese Verbindung bis 6 K kubisch bleibt. $(NH_4)_2PdCl_6$ weist keine Phasenübergänge auf. Hier kann über weite Temperaturbereiche das Verhalten einer A_2MX_6-Verbindung untersucht werden, die keinen Phasenübergang aufweist.

Tab. 7: Zahl von Komponenten der ramanaktiven Schwingungen von $(NH_4)_2PdCl_6$

Ramanmode	Zahl von Komponenten T=295 K	Zahl von Komponenten T=50 K	Frequenz - cm^{-1} T=295 K	Frequenz - cm^{-1} T=50 K
$T_{2g}(\nu_8, NH_4)$	1	1	130,00	125,00
$T_{2g}(\nu_5, PdCl_6)$	1	1	180,00	188,00
$E_g(\nu_2, PdCl_6)$	1	1	290,00	295,00
$A_{1g}(\nu_1, PdCl_6)$	1	1	319,00	325,00
Zusätzliche	1	-	232,00	-
	1	1	357,00	357,00
	-	1	-	277,00
	T=200 K	T=50 K	T=200 K	T=50 K
$T_{2g}(\nu_4, NH_4)$	1	1	1400,00	1401,00
$A_{1g}(\nu_1, NH_4)$	1	1	3160,00	3158,00

6.7 Einfluß der gehinderten Rotation von NH_4^+ auf die Ramanmoden in $(NH_4)_2PtBr_6$ und $(NH_4)_2PdCl_6$

Der Einfluß der gehinderten Rotation äußert sich in einer anomalen Verbreiterung der NH_4^+-Ramanlinien mit zunehmender Temperatur, die nach Abschnitt 4.2.2 einem Arrheniusgesetz folgen sollte. Eine halblogarithmische Auftragung der zusätzlichen Linienbreite in Abhängigkeit der inversen Temperatur (T^{-1}) sollte eine Gerade mit der Steigung U_A/k ergeben. Dieses Verhalten war für die A_{1g}- und T_{2g}-Mode in $(NH_4)_2SnCl_6$ von Florian [13] bestätigt worden. In dem hier untersuchten $(NH_4)_2PtBr_6$ konnte nur die Linienbreite der A_{1g} über einen größeren Temperaturbereich ausgewertet wer-

werden. Die T_{2g}-Mode spaltet bei abnehmender Temperatur auf. Unter Vernachlässigung des Einflusses des Phasenübergangs liefert eine solche Analyse folgende Werte:

$$\Gamma_o = 2\ cm^{-1}\ ;\ \Gamma_1 \simeq 30\ cm^{-1}\ ;\ U_A/k \simeq 124\ K$$

In analoger Weise wurde die Linienbreite der A_{1g}-Mode in $(NH_4)_2PdCl_6$ ausgewertet. Das Ergebnis lautet:

$$\Gamma_o \simeq 1{,}8\ cm^{-1}\ ;\ \Gamma_1 \simeq 16{,}5\ cm^{-1}\ ;\ U_A/k \simeq 81\ K$$

Die T_{2g}-Mode zeigt eine stark anomale Linienverbreiterung, die auf kein Arrheniusverhalten hinweist (s. Abb. 5.52). Wie bereits in Abschnitt 4.22 erwähnt, ist ein charakteristisches Ergebnis für $(NH_4)_2SnCl_6$ die starke Störung der T_{2g}-$[SnCl_6]^{2-}$ durch die NH_4^+-Dynamik. Abbildung 6.1 zeigt die Linienbreiten der T_{2g}-Mode von $(NH_4)_2SnCl_6$ im Vergleich zu den beiden anderen internen Schwingungen.

Die lineare Temperaturabhängigkeit von $\Gamma(T_{2g})$ deutet darauf-hin, daß es sich hier nicht um einen mit dem Aktivierungsprozeß unmittelbar gekoppelten Mechanismus handelt, sondern um eine anharmonische Verbreiterung. Die Anharmonizität ist wahrscheinlich eine Folge der Proton-Chlor Wechselwirkung, infolge der Librationsbewegungen des NH_4^+, deren Amplitude mit der Temperatur anomal anwachsen sollte. Der sehr ausgeprägte Effekt auf die T_{2g} Linienbreite ist jedoch in $(NH_4)_2PdCl_6$ wesentlich geringer (s. Abb. 5.50) und in $(NH_4)_2PtBr_6$ kaum noch nachweisbar. Die Ursache für diese sehr unterschiedliche Verhalten in den einzelnen Verbindungen ist noch ungeklärt.

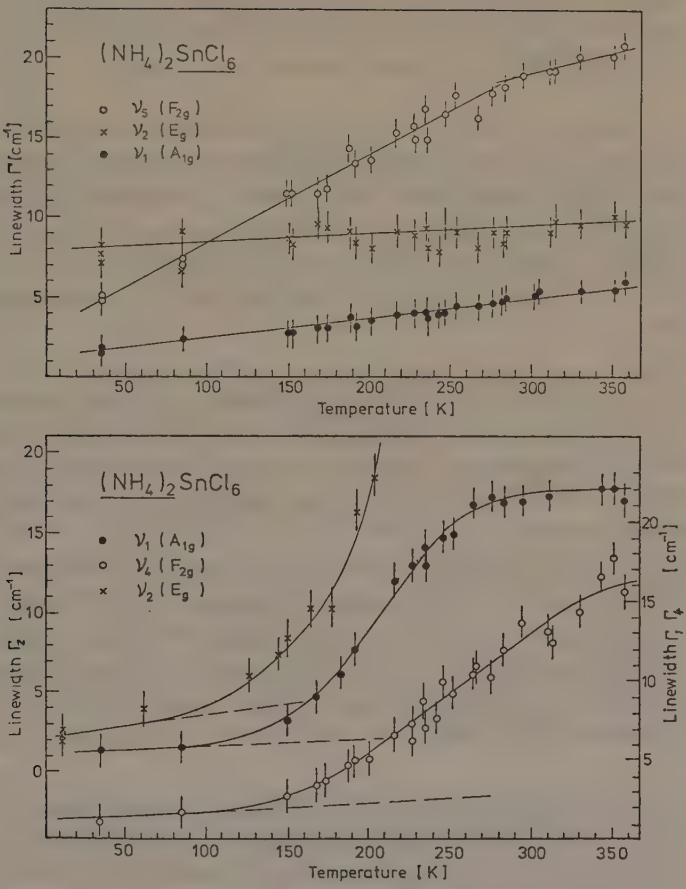


Abb. 6.1: Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten der internen $[SnCl_6]^{2-}$-Moden und der NH_4^+-Moden in $(NH_4)_2SnCl_6$, nach [13] .

6.8 Kraftkonstante Analyse von A_2MX_6-Verbindungen

Bei dem hier durchgeführten Fit wurden die gleichen Kraftkonstanten wie bei Debeau und Poulet [29] berechnet, nach den Gleichungen (4.53).

Es zeigt sich, daß im Fall von Hexahalogenometallaten, die einen Phasenübergang mit einem aus Γ-Punkt weichwerdenden Librationsphonon durchlaufen, dieses Modell unzureichend ist. Alle externen Moden T_{2g}, T_{1u} und T_{1g}-Rotationsmode hängen sehr stark von der Kraftkonstanten K_q ab, die direkt proportional zum Quadrat der Rotationsmodenfrequenz ist.

Eine zu null werdende Rotationsmodenfrequenz führt dazu, daß K_q zu null wird. Damit wird aber die Energie aller externen Moden zu null. Man erhält somit die Schwingungsfrequenzen von freien $[MX_6]^{2-}$-Oktaedern. Im Fall von K_2SnCl_6 stimmen diese berechneten Schwingungsfrequenzen gut mit den Messungen von $SnCl_6^{2-}$ in wässriger Lösung von Woodward und Creighton [61] überein. Dieses Ergebnis bedeutet, daß in diesem Modell die einzige Wechselwirkung, die den Kristall zusammenhält, im Fall eines Phasenübergangs zu null wird. Dieses entspricht nicht den physikalischen Tatsachen, da der Kristall am Phasenübergang zerstört würde.

Dieses Verhalten zeigt, daß dieses Modell zwar die internen Oktaedermoden gut beschreibt, daß aber für die Beschreibung eines A_2MX_6 Kristalls eine entscheidende Wechselwirkung nicht berücksichtigt wird. Dieses ist die Wechselwirkung zwischen Halogenen benachbarter Oktaeder. Diese Vernachlässigung führt bei großen Halogenen, wegen der größeren Überlappung der Orbitale, zu beträchtlichen Fehlern, wie später noch gezeigt wird, insbesondere bei den externen Moden.

Mit dem hier vorliegenden Modell kann somit ein Hexahalogenometallat mit Phasenübergängen nicht vollständig beschrieben werden. Dennoch wurden in der hier vorliegenden Arbeit die Kraftkonstanten mit diesem Modell berechnet, da es das Verhalten der internen Moden gut beschreibt.

Für die Berechnung der sechs Kraftkonstanten werden sechs Schwingungsfrequenzen benötigt. Da nur fünf interne Oktaedermoden bekannt sind, mußte trotz der Unzulänglichkeit des Modells für Gitterschwingungen eine externe Mode hinzugenommen werden. Hierzu wurde die ramanaktive externe Gitterschwingung mit der Symmetrie T_{2g} benutzt.

Bei der Berechnung werden soviele Kraftkonstanten und Summen von Kraftkonstanten wie möglich direkt aus den mit Ramanmessungen erhaltenen Daten berechnet, da die vorliegenden Messungen größere Genauigkeiten hatten als die aus der Literatur erhaltenen Infrarotdaten.

Tabelle 8 enthält die raman- und infrarotaktive Schwingungsfrequenzen einiger Hexahalogenometallate, die zur Berechnung der Kraftkonstanten benutzt worden sind. Die Ramanmoden der sechs ersten Verbindungen wurden für diese Arbeit gemessen. Die übrigen Raman- sowie Infrarotfrequenzen stammen aus der Literatur.

Die direkt erhaltenen Kraftkonstanten waren K, K_q und H sowie die Summe K+f. Die Kraftkonstante H" und die Differenz K-f wurden aus den IR-Daten berechnet. Dabei wurde diese beiden Kraftkonstanten in der Regel aus den internen Schwingungsfrequenzen der Oktaeder berechnet, da wie erwähnt, dieses Modell die externen Moden nur unzureichend beschreibt.

Tab. 8: Schwingungsmoden Frequenzen verschiedener Hexahalogenometallate

Verbindungen	Schwingungsmode - cm^{-1}					
	A_{1g}-R	E_g-R	T_{2g}-R	T_{2g} ext-R	T_{1u}-IR	T_{1u}-IR
K_2ReBr_6	217,50	178,20*	114,50	n.b.	231,00[62]	126,00[6
K_2PtBr_6	215,50	192,50	112,25	76,00	244,00[43]	128,00[4
$(NH_4)_2PtBr_6$	212,50	190,50	140,00	92,50	243,00[29]	146,00[2
$(NH_4)_2PdCl_6$	319,00	291,00	182,00	130,00	346,00[29]	200,00[2
K_2TeBr_6	177,00	155,00	97,00***	75,50***	195,00[26]	100,00[2
Rb_2TeBr_6	181,00	155,00	90,25	n.b.	200,00[43]	n.b.
$(NH_4)_2TeBr_6$	178,00 [43]	153,00 [43]	79,00 [43]	n.b.	200,00[43]	118,00[4
Cs_2TeBr_6	174,00 [43]	150,00 [43]	90,00 [43]	43,00[43]	200,00[43]	n.b.
$(NH_4)_2SnBr_6$	193,00 [64]	145,00 [64]	121,00 [64]	94,00[64]	227,00[29]	129,00[
K_2SnBr_6	189,90 [39]	144,00 [39]	109,00 [39]	n.b.	225,00[26]	121,00[2
Rb_2SnBr_6	192,50 [39]	142,40*[39]	106,40*[39]	47,00*[39]	226,00[29]	118,00[
$(NH_4)_2SnCl_6$	319,20 [63]	238,60 [63]	173,80 [63]	116,50[63]	314,00[29]	178,00[2
K_2SnCl_6	322,00 [1]	243,00 [1]	171,00 [1]	72,00[1]	324,00[26]	175,00[2
Rb_2SnCl_6	319,20*[39]	240,00*[39]	169,80*[39]	58,00[39]	316,00[29]	174,00[
Cs_2SnCl_6	310,20 [66]	231,60 [66]	169,50 [66]	52,30[66]	309,00[66]	172,00[6
$(NH_4)_2TeCl_6$	300,00 [65]	248,00 [65]	142,00 [65]	104,00[65]	245,00[65]	140,00[6
K_2TeCl_6	297,00 [26]	251,00 [26]	142,00 [26]	70,00[26]	255,00[26]	140,00[2
Rb_2TeCl_6	298,00 [65]	250,00 [65]	140,00 [65]	52,00[65]	250,00[65]	130,00[6
Cs_2TeCl_6	290,00 [65]	248,00 [65]	141,00 [65]	50,00[65]	265,00[65]	122,00[6
K_2ReCl_6	355,00 [1]	297,00 [1]	174,00 [1]	77,00[1]	329,00[62]	179,00[6

* da keine Zimmertemperatur vorliegt, aus der Kurve ω x T interpoliert

*** s. Seite 131

n.b. nicht beobachtet worden

R ramanaktiv

IR infrarotaktiv

In Tabelle 9 sind die berechneten Kraftkonstanten angegeben.

Tab. 9: Berechnete Kraftkonstante einiger Hexahalogenometallate

Verbindung	Kraftkonstante - Nm^{-1}					
	$K/10^{-3}$	$F/10^{-3}$	$f/10^{-3}$	$K_q/10^{-4}$	$H/10^{-4}$	$H''/10^{-4}$
$(NH_4)_2PtBr_6$	14,3180	1,2918	1,7712	2,5484	13,468	3,0612
K_2PtBr_6	15,0863	1,3386	1,4203	4,2522	3,4488	3,6387
$(NH_4)_2PdCl_6$	15,0359	1,0810	1,8940	5,5016	6,8754	3,8139
Cs_2TeBr_6	8,6835	1,1092	1,1315	5,3200	-0,2487	1,2367
$(NH_4)_2SnBr_6$	8,5271	2,3143	-0,2499	2,8027	1,0845	1,3147
Rb_2SnBr_6	8,3857	2,3934	-0,5157	3,3185	-2,0016	1,7272
$(NH_4)_2SnCl_6$	10,0658	2,8455	-0,1672	4,6375	-4,2225	2,7982
K_2SnCl_6	10,7286	2,8250	-0,3730	3,4863	-2,4654	2,5944
Rb_2SnCl_6	10,2532	2,8031	-0,1849	5,3458	-3,4939	2,8114
Cs_2SnCl_6	9,6418	2,6953	-0,3255	7,5371	-4,1703	2,7920
$(NH_4)_2TeCl_6$	8,9382	1,8035	2,6451	3,2817	-1,8327	0,9092
K_2TeCl_6	9,6229	1,5954	2,4187	3,9252	-1,2079	1,4264
Rb_2TeCl_6	9,3396	1,6648	2,5488	4,7971	-1,8969	1,3656
Cs_2TeCl_6	10,0132	1,4301	1,8315	7,6286	-2,0256	-0,2458
K_2ReCl_6	15,1804	2,3934	1,5677	4,1135	-4,4323	0,0354

Nur in den Fällen, in denen nicht beide interne IR-aktiven Schwingungsfrequenzen bekannt waren, wurde auf die Energie der externen T_{1u} zurückgegriffen.

Die Abwesenheit der externen T_{2g}-Mode hat die Rechnung für einige Verbindungen nicht ermöglicht und zwar für K_2ReBr_6, Rb_2TeBr_6, K_2SnBr_6 und $(NH_4)_2TeBr_6$. Auf das monoklinische K_2TeBr_6 ist das Modell nicht anwendbar.

Die jeweils fehlenden Schwingungsfrequenzen wurden aus den Kraftkonstanten berechnet und sind in der Tabelle 10 angegeben.

Tab. 10: Infrarote Schwingungsfrequenzen einiger Hexahalogenometallate nach der Kraftkonstantenrechnung

Verbindungen	Infrarote Schwingungsmoden cm^{-1}	
	T_{2u}	T_{1u}
$(NH_4)_2PtBr_6$	85,00	98,00 (ext.)
K_2PtBr_6	57,50	85,30 (ext.)
$(NH_4)_2PdCl_6$	98,90	142,90 (ext.)
Cs_2TeBr_6	60,80	96,50 (int.)
$(NH_4)_2SnBr_6$	77,10	100,33 (ext.)
Rb_2SnBr_6	68,40	56,40 (ext.)
$(NH_4)_2SnCl_6$	100,10	124,60 (ext.)
K_2SnCl_6	104,30	83,00 (ext.)
Rb_2SnCl_6	105,60	75,30 (ext.)
Cs_2SnCl_6	109,80	75,60 (ext.)
$(NH_4)_2TeCl_6$	95,60	98,40 (ext.)
K_2TeCl_6	91,00	82,40 (ext.)
Rb_2TeCl_6	94,50	67,50 (ext.)
Cs_2TeCl_6	115,60	57,70 (ext.)
K_2ReCl_6	98,60	87,40 (ext.)

Die Ungenauigkeit des Modells zeigt sich bei einigen Verbindungen darin,daß trotz reeller Schwingungsfrequenzen komplexe Kraftkonstanten K_q und H berechnet werden. In diesen Fällen wurden für die weitere Berechnung nur der Reellteil benutzt,

da die Abweichungen der Schwingungsfrequenzen aus zurückgerechneten Kraftkonstanten nur gering waren.

Hieraus geht hervor, daß für die Beschreibung der Gitterdynamik der Hexahalogenometallaten und somit auch für ihre Phasenübergänge die Wechselwirkung zwischen Halogenen benachbarter Oktaedern eine wesentliche Rolle spielt und daß somit das Modell von Debeau und Poulet für die Beschreibung der A_2MX_6-Verbindungen nur bedingt zu gebrauchen ist. Es ist hinreichend gut für die internen Moden der Oktaeder aber kann das Verhalten der externen Moden nicht in allen Fälle genau genug beschreiben.

Aus der Gleichung (4.53) kann die Kraftkonstante F direkt berechnet werden. Mit einer Wellenzahlgenauigkeit von 0,25 cm^{-1} ist der Fehler von F in der Größenordnung von 10^{-6}. Da die Genauigkeit aller Wellenzahlen gleich ist, ist der gleiche Fehler für alle Kraftkonstanten angenommen worden. Das berechnete Quadrat der Richtungscosinus a^2 und b^2 sind 0,0008 und 0,4996 für alle Verbindungen. Nur für $(NH_4)_2PdCl_6$ sind a^2 und b^2 0,0960 bzw. 0,4519.

Die hier vorliegende Interpetation schließt sich der von Debeau und Poulet an.

Wenn man in den A_2MX_6-Verbindungen ein bestimmtes zentrales Atom fest läßt, stellt man fest, daß sich die Kraftkonstante K, die die Bindung zentrales Atom (Metall) - Halogen charakterisiert, folgendermaßen ändert:

- Zentralatom Te: Cs_2TeBr_6 und Cs_2TeCl_6 .
  Man erhält:
  $$K(Te\text{-}Cl) > K(Te\text{-}Br)$$

- Zentralatom Sn: Rb_2SnCl_6 und $RbSnBr_6$
  Man erhält:
  $$K(Sn\text{-}Cl) > K(Sn\text{-}Br) \quad .$$

Das Verhältnis der Kraftkonstanten der genannten Systeme 0,867 bzw. 0,818 stimmt ziemlich gut mit dem berichteten Wert von 0,810 überein. Als Erklärung dazu dient die Polarisierbarkeit, die bei dem Brom größer ist. Dadurch sind die Elektronen etwas "lockerer" gebunden und folglich ist die Kraftkonstante K kleiner als bei geringerer Polarisierbarkeit.

Betrachtet werden nur Systeme mit gleichem Halogen und verschiedenen Metallen, die aus einer Zeile des Periodensystems gewählt werden. Man stellt folgenden Zusammenhang zwischen der Kraftkonstante K und der Elektronegativität ε des Metalls fest: je größer das ε ist, desto größer ist das K. Das stimmt sehr gut nur bei den Substanzen Cs_2SnCl_6 und Cs_2TeCl_6, bei denen $\varepsilon(Sn) = 1,8$ und $\varepsilon(Te) = 2,1$. K wächst in der Tat mit der Elektronegativität des zentralen Atoms. Ausnahmen bilden die Systeme K_2SnCl_6 und K_2TeCl_6. Trotz der größeren Elektronegativität der Telurium, hat K_2TeCl_6 kleiner Kraftkonstante K. Abweichungen findet man auch bei den Ammoniumsystemen $(NH_4)_2SnCl_6$ und $(NH_4)_2TeCl_6$ und bei Rb_2TeCl_6 und Rb_2SnCl_6.

Unter Berücksichtigung von Systemen mit gleichen Anionen wird das Verhalten der Kraftkonstanten K und K_q analysiert. K und K_q charakterisieren die Wechselwirkungen zwischen Metallion und Halogen und zwischen Kation und Halogen. Bei den Substanzen K_2SnCl_6, Rb_2SnCl_6 und Cs_2SnCl_6 stellt man fest, daß K abnimmt während K_q zunimmt. Abweichungen von diesem Verhalten findet man bei den Verbindungen A_2TeCl_6. Übereinstimmung bekommt man nur bei dem Vergleich zwischen K_2TeCl_6 und Rb_2TeCl_6. Währenddessen hat Cs_2TeCl_6 das größte K und auch das größte K_q. K_q ist zur Wechselwirkung Kation-Halogen proportional. Bei größeren Kationen wird diese Wechselwirkung größer, was eine Vergrößerung des M-X Abstands bewirkt. Als Folge verkleinert sich die Kraftkonstante K und damit die Schwingungsfrequenz A_{1g}.

Der K_q-Wert ist also größer. Das wurde genau bei den A_2SnCl_6 Verbindungen beobachtet. Bei den Verbindungen A_2TeCl_6 hat das Verhältnis zwischen A_{1g}, K und K_q einen ganz anderen Verlauf. Entweder nimmt die A_{1g}-Frequenz ab während K und K_q zunehmen wie von K_2TeCl_6 nach Cs_2TeCl_6 und von Rb_2TeCl_6 nach Cs_2TeCl_6 oder nehmen die A_{1g}-Frequenz und das K_q zu während K abnimmt wie von K_2TeCl_6 nach Rb_2TeCl_6.

Ähnlicherweise wurde von Debau und Poulet [29] beobachtet, daß von K_2SnBr_6 nach Rb_2SnBr_6 die Frequenzen zunehmen, obwohl eine Verkleinerung der Kraftkonstante K erfolgt. Dagegen wächst in den homologen Verbindungen K_2ReCl_6 nach Rb_2ReCl_6 sowie K_2PbCl_6 nach Rb_2PbCl_6 der Wert von K während sich die A_{1g}-Frequenzen verkleinern. Es ist noch darauf aufmerksam zu machen, daß bei Cs_2ReCl_6, obwohl dessen A_{1g}-Frequenz kleiner als die von K_2ReCl_6 ist, K einen größeren Wert hat.

Für die E_g-Schwingungsfrequenz läßt sich eine ähnliche Analyse durchführen, die zur gleichen Interpretation führt. Wie die A_{1g}-Frequenz hängt die E_g-Frequenz stark von der Kraftkonstanten K ab.

Debeau und Poulet [29] haben gleiche Frequenzen für die A_{1g}-Mode in $(NH_4)_2SnBr_6$ und Rb_2SnBr_6 gefunden. Diese Tatsache ist auch bei den hier vorgestellten Werten zu beobachten. Die sehr kleine Abweichung kann eine Folge der Interpolation sein. Bei den Substanzen stimmen die Werte von K_q sehr gut überein. Trotzdem ist die Kraftkonstante K bei $(NH_4)_2SnBr_6$ größer als die bei Rb_2SnBr_6.

Bei zahlreichen Ammonium-Verbindungen ist der Abstand (NH_4)-Halogen kleiner als der Abstand Potassium (K)-Halogen, was zu kleiner A_{1g}-Frequenzen entsprechenden kleiner Kraftkonstanten K führt. Es gibt jedoch Ausnahmen, wie im Fall von $(NH_4)_2TeCl_6$, bei dem die $\omega(A_{1g})$ größer als die von K_2TeCl_6

für entsprechende kleiner Kraftkonstante K ist. Folglich ist der Abstand (NH_4)-Halogen größer was zu kleinerer Wechselwirkung führt. Das Verhalten der Kraftkonstante K_q bezüglich der A_{1g}-Mode ist allerdings so wie es sein sollte, d.h. K_q wächst bei abnehmender Frequenz der A_{1g}-Mode. Der Beitrag des Kations zu $\omega(A_{1g})$ wird durch die Kraftkonstante K_q bestimmt ebenso durch die Richtungscosinus $\underline{a}$. $\underline{a}$ ist aber mit der Lage des Protons in den NH_4-Tetraeder verknüpft. Der oben diskutierte Ausnahmefall ließe sich erklären, indem man die zwei nichtäquivalenten Orientierungen des NH_4-Ions im Kristall berücksichtigt (s. Abb. 2.3). Diese Orientierungen würden durch mögliche unterschiedliche Lage des Protons, was zur unterschiedlichen N-H Bindungslänge führt, hervorgerufen werden; Regelsberger [63]. Die Ergebnisse inelastischer Neutronenstreuung weisen auf eine bevorzugte Orientierung aller Tetraeder bei tiefen Temperaturen hin; Prager [3]. Allerdings wurden die zur Kraftkonstantenrechnungen benutzte Ramanfrequenzen bei Zimmertemperatur bestimmt.

Die Kraftkonstante F, die die Abstoßung zwischen nichtgebundenen Halogenen beschreibt, scheint stark von dem zentralen Metallatom abzuhängen. Bei den A_2SnBr_6-Verbindungen ist F immer kleiner als bei den A_2SnCl_6-Verbindungen. Gleiches Verhalten beobachtet man in A_2TeBr_6 und A_2TeCl_6. Im Gegensatz dazu ist F in A_2PtBr_6-Salzen größer als in A_2PtCl_6-Verbindungen

6.9 Thermodynamische Analyse der Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenz

Die thermodynamische Betrachtung für die Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenz können auf die hier untersuchte Verbindungen nur zum Teil angewandt werden. Die Schwierigkeit einer quantitativen Analyse mit Koeffizientberechnungen und "Fit" des zu T^4 proportionalen Verlaufs der Ramanfrequenzen liegt darin, daß keine experimentellen Daten für den Tieftemperaturbereich verfügbar sind, wenn das System einen Phasenübergang durchlaufen hat.

Betrachtet werden deshalb nur Systeme, die keinen Phasenübergang zeigen wie $(NH_4)_2PdCl_6$, Rb_2SnCl_6 und Rb_2SnBr_6 oder erst bei sehr tiefen Temperaturen eine Transformation erfahren wie $(NH_4)_2PtBr_6$ und Rb_2TeBr_6. Hier beobachtet man eine gute Übereinstimmung zwischen der in dem Abschnitt 4.3 hergeleiteten Theorie und den experimentellen Ergebnissen wie aus dem Vergleich der Abb. 6.2 mit den gemessenen Temperaturverhalten in Abb. 5.49 und Abb. 6.3 deutlich wird.

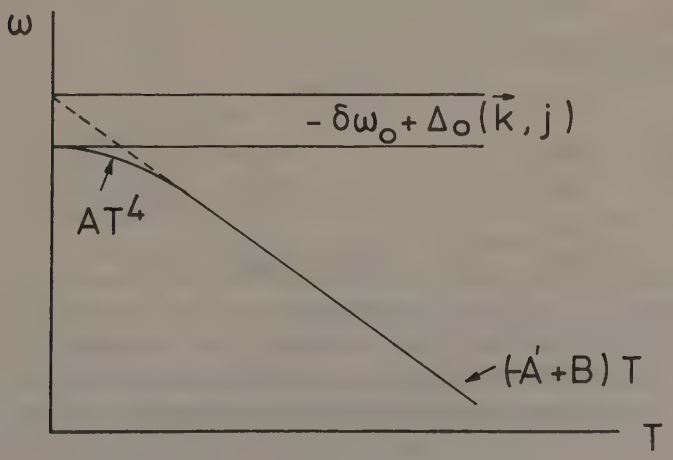


Abb. 6.2: Temperaturverlauf der Frequenzverschiebung der Ramanmoden

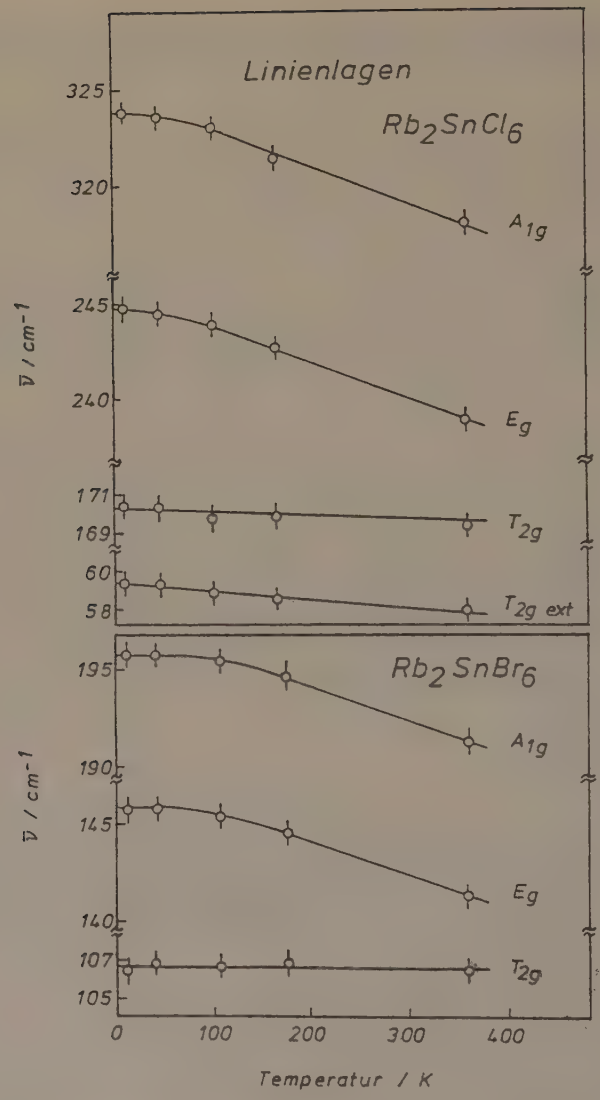


Abb. 6.3: Temperaturverhalten der Schwingungen in Rb_2SnCl_6 und Rb_2SnBr_6, nach [39]

In Tabelle 11 sind die aus den Messungen ermittelten Werte zusammengestellt.

Tab. 11: Experimentelle Werte der Modellparameter entsprechend der Definition in Abb. 6.2 und 6.3

Verbindung	Mode	Extrapolierte Frequenz ω_o/cm^{-1}	$-\delta\omega_o+\Delta(\vec{k},j)$ cm^{-1}	(B-A'): $cm^{-1}\ K^{-1}$
Rb_2SnCl_6	T_{2g}	170,40	0	0
	E_g	245,70	1,0	-0,0193
	A_{1g}	325,00	1,2	-0,0193
Rb_2SnBr_6	T_{2g}	106,50	0	0
	E_g	147,50	1,7	-0,0157
	A_{1g}	197,50	1,7	-0,0165
$(NH_4)_2PdCl_6$	T_{2g}	189,70	1,4	-0,0262
	E_g	296,40	1,1	-0,0176
	A_{1g}	326,30	0,8	-0,0239
$(NH_4)_2PtBr_6$	T_{2g}			
	E_g	195,60	1,1	-0,0185
	A_{1g}	218,20	1,7	-0,0186
Rb_2TeBr_6	T_{2g}	91,40		-0,0043
	E_g	161,40		-0,0214
	A_{1g}	186,80	1,8	-0,0191

ω_o ist die aus der Hochtemperaturgeraden extrapolierte Frequenz. Die Differenz zwischen dieser Frequenz und dem für $T \to 0$ gemessenen Wert entspricht dem Beitrag $[-\delta\omega_o+\Delta_o(\vec{k},j)]$ der Nullpunktschwingungen zum expliziten und impliziten Anteil der Frequenzverschiebung. Der Koeffizient (B-A') liefert die Steigung der Hochtemperaturgeraden. Leider reich-

te die Meßgenauigkeit nicht aus, um den Koeffizienten A der T^4-Abhängigkeit zu bestimmen.

Die Nullpunktsverschiebungen der beiden unten aufgeführten Verbindungen müssen mit Einschränkung bewertet werden, weil diese Bromometallate Phasenübergänge durchlaufen. In $(NH_4)_2PtBr_6$, wo der Phasenübergang bei 58 K stattfindet, zeigen die A_{1g}- und E_g-Moden eine temperaturabhängige Frequenzverschiebung, die in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie ist. Danach bleiben die Frequenzen bei weiterem Abkühlen konstant (Abb. 5.32). In Rb_2TeBr_6 beobachtet man ebenfalls eine lineare Frequenzverschiebung oberhalb 100 K (Abb. 5.44) und (5.46). Die extrapolierten Werte von ω_o lassen sich gut bestimmen. Allerdings kann wegen des Phasenübergangs bei Temperaturen unterhalb 77 K die für T = 0 gemessene Frequenz im Rahmen der Theorie nur als Schätzwert benutzt werden.

Eine vollständige Analyse, bei der alle Modellparameter ermittelt werden, konnte für Rb_2SnBr_6 durchgeführt werden. Bei diesem Salz waren alle zusätzlich benötigten experimentellen Daten verfügbar: der lineare Druckkoeffizient der Ramanmoden (Waschk [67]) und die Größe der Volumenkompressibilität und der Debyetemperatur, die aus elastischen Konstanten bestimmt wurden (Wruk [68]). Die Ergebnisse der Analyse sind in der Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tab. 12: Ergebnisse der Analyse der Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenzen angewandt auf Rb_2SnBr_6

Mode	$\partial\omega/\partial p$ cm^{-1}/kbar	$B\cdot10^{-2}$ $cm^{-1}K^{-1}$	$A'\cdot10^{-2}$ $cm^{-1}K^{-1}$	$A\cdot10^{-7}$ $cm^{-1}K^{-4}$	$\delta\omega_o$ cm^{-1}	$\Delta_o(\vec{k},j)$ cm^{-1}
A_{1g}	0,87	0,16	1,81	6,89	-0,54	1,16
E_g	0,57	-0,39	1,18	4,49	-0,35	1,35
T_{2g}	0,76	1,58	1,58	6,02	-0,47	-0,47

Die Größen wurden wie folgt ermittelt. Aus dem $\omega(T)$ Verlauf bei hohen Temperaturen (linearer Bereich) wurde der Koeffizient B-A' und die Differenz $[-\delta\omega_o+\Delta_o(\vec{k},j)]$ bestimmt. A' konnte nach Gleichung (4.32) mit Hilfe der bekannten Daten der Druckkoeffizienten $(\partial\omega/\partial p)$ der Ramanmoden, der Volumenkompressibilität ($K = 7{,}52\cdot10^{-3}$/kbar) und des Volumenausdehnungskoeffizients ($\alpha = 15{,}66\cdot10^{-5}$/K) berechnet werden. α wurde hier gleich groß wie in K_2SnCl_6 angenommen.

Der Koeffizient A wurde über die Beziehung $A = (58{,}5/3)(A'/\Theta_D^3)$ aus dem Wert A' ermittelt. Hierbei wurde für die Debyetemperatur der Wert $\Theta_D = 80$ K eingesetzt, der wiederum aus den bekannten elastischen Konstanten abgeschätzt wurde. Mit Hilfe der Debyetemperatur konnte auch $\delta\omega_o$ nach Beziehung

$$\frac{\delta\omega_o}{A} = -\frac{9}{8}\frac{\Theta_D^4}{58{,}5}$$

berechnet werden. Diese Beziehung ergibt sich aus der Definitionsgleichung für A und $\delta\omega_o$ (Gl. 4.42 und 4.43) und der Nullpunktsenergie in der Debye'schen Näherung $U_o = \frac{9}{8} R\Theta_D$. Mit dem berechneten Wert von $\delta\omega_o$ wurde die Trennung der beiden Beiträge zur Nullpunktsverschiebung möglich. Die innere Konsistenz der Ergebnisse zeigt sich u.a. darin, daß die mit Hilfe des Hochtemperatur- und Druckverhaltens der Ramanfrequenzen ermittelte Nullpunktsverschiebung $\delta\omega_o$ von der Größenordnung des Meßeffekts ist.

Bei Systemen mit Phasenübergängen bei etwas höheren Temperaturen (K_2ReBr_6, K_2PtBr_6 und K_2TeBr_6) sind Analysen im Rahmen dieser Theorie nicht sinnvoll. Je höher die Übergangstemperaturen liegen, um so kleiner wird der vermessene Bereich, in dem die Theorie anwendbar ist. Unterhalb des Phasenübergangs werden größere Abweichungen im Temperaturverlauf der Phononenfrequenzen im Vergleich zu Abb. 6.2

beobachtet. Das gilt auch dort, wo keine Linienaufspaltung am Phasenübergang stattfindet, wie z.B. im Fall der A_{1g}- und E_g-Moden in K_2ReBr_6 (Abb. 5.5). In diesen Systemen sind die Änderungen der Phononenfrequenzen zusätzlich mit dem Verlauf des Ordnungsparameters verknüpft. Bei einem Phasenübergang 1. Art entspricht dieser Ordnungsparameter dem kristallographischen Achsenverhältnis (c/a). Bei einem Phasenübergang 2. Art, der durch das Weichwerden von optischen Phononen hervorgerufen wird, ist der Ordnungsparameter der Drehwinkel des $[MX_6]^{2-}$-Oktaeders..

Es gibt allerdings kompliziertere Fälle wie z.B. den des K_2TeBr_6, in dem der Ordnungsparameter mit den monoklinen Winkeln oder mit der Verschiebung des Kaliumatoms verknüpft sein könnte. Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters modifiziert beide Anteile ($\delta\omega_o$ und $\Delta_o(\vec{k},j)$) der Temperaturverschiebung der Ramanfrequenzen. Die statische Gitterverzerrung ändert die quasiharmonische Phononenenergie und ebenfalls die anharmonischen Terme. Eine einfache theoretische Beschreibung, wie im Fall eines kubischen Systems ohne Phasenübergang, ist hier nicht mehr durchführbar.

7. Zusammenfassung

In einer Reihe von Hexahalogenometallaten wurden die Gitterdynamik und die strukturellen Transformationen mit Hilfe der Ramanstreuung untersucht. Das Hauptinteresse der experimentellen und theoretischen Studien galt der Temperaturabhängigkeit der Frequenz, der Linienbreite und der Polarisation der Ramanmoden. Röntgenstrukturanalysen ergänzten die Lichtstreuexperimente.

Die meisten der untersuchten Hexabromometallate durchlaufen einen oder mehrere strukturelle Phasenübergänge. Weiche Librationsmoden konnten in den Verbindungen K_2ReBr_6, K_2PtBr_6 und Rb_2TeBr_6 nachgewiesen und vermessen werden. In K_2TeBr_6 wurde erstmals ein Phasenübergang unterhalb 100 K beobachtet. Die Ramanergebnisse zeigen in Übereinstimmung mit NQR Studien, daß der Phasenübergang in $(NH_4)_2PtBr_6$ ohne Mitwirkung von weichen Librationsmoden abläuft. Die mit Hilfe der Ramanmessungen ermittelte Tieftemperaturstruktur ist D_{2h} und nicht wie bisher angenommen einfach tetragonal.

Detaillierte Studien der Depolarisation des Ramanstreulichts in der Umgebung von Strukturtransformationen wurden in K_2ReBr_6 durchgeführt. Für die interne A_{1g}-Oktaedermode bei Temperatur oberhalb 250 K und für die interne T_{2g}-Oktaedermode über dem gesamten Temperaturbereich, d.h. von 20 K zu 295 K ist eine kleine Abweichung vom theoretischen erwarteten Depolarisationsgrad festgestellt worden. Die Ursache dafür sind Mehrfachreflexionen und Brechung des einfallenden und gestreuten Lichts an durch Spaltrisse erzeugten Grenzschichten. Der beobachtete Sprung des Depolarisationsgrades des von des internen A_{1g} ramangestreuten Lichts rührt von einer sprunghaften Änderung der optischen Anisotropie des Kristalls, von der Symmetrieerniedrigung und damit einer Änderung der Ramantensoren her.

Für die interne E_g-Mode sind die Messungen bei Temperaturen oberhalb 223 K nicht möglich gewesen.

Breiter Raum ist der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Ramanmoden in der kubischen Hochtemperaturphase gewidmet worden. Es wurde eine Theorie entwickelt, die zwischen implizit und explizit temperaturabhängigen Beiträgen zur Linienverschiebung und zur Linienbreite unterscheidet. Eine Hoch- und Tieftemperaturnäherung auf der Basis der Debye Theorie ergab eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von $(NH_4)_2PdCl_6$, Rb_2SnBr_6, Rb_2SnCl_6 und $(NH_4)_2PtBr_6$.

Eine Schwingungsanalyse der optischen Moden mit anschließender Berechnung der Kraftkonstanten wurde im Rahmen der quasiharmonischen Näherung durchgeführt. Das benutzte Modell, in dem die Wechselwirkung Kation-Kation als klein und vernachlässigbar betrachtet wird, beschreibt sehr gut das Verhalten der internen Oktaedermoden. Abweichung findet man für die externen Gittermoden insbesondere aber für die den Phasenübergang treibende Librationsschwingung. Aus den durchgeführten Berechnungen ging hervor, daß für die Beschreibung der Gitterdynamik der Hexahalogenometallaten im Hinblick auf die Phasenübergänge die Wechselwirkung zwischen Halogenen benachbarter Oktaeder eine wesentliche Rolle spielt.

Die gehinderte Rotation eines Molekülions als zusätzlicher Mechanismus der Linienverbreiterung wurde in $(NH_4)_2PtBr_6$ und $(NH_4)_2PdCl_6$ beobachtet und experimentell sowie theoretisch untersucht. Aus der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite den internen A_{1g}-Mode des NH_4^+-Moleküls beider Verbindungen wurde, unter Annahme eines Arrheniusverhaltens, die Aktivierungsenergie für die Rotation des NH_4^+-Ions um seine dreizählige Achse bestimmt. Ein experimentell interessantes Ergebnis, dessen theoretische Beschrei-

bung noch aussteht, ist die Störung der internen T_{2g}-Ramanmode des MX_6-Oktaeders durch die gehinderte Rotation des Ammoniumions.

Anhang A - Meßergebnisse

A.1 Ramandaten von K_2ReBr_6

Frequenz/ cm^{-1}	Linienbreite/ cm^{-1}		Depolarisationsgra ρ
T:K	T_{2g}	E_g	A_{1g}
295	114,50/11,00/0,875	Messungen	217,50/4,00/0,065
273	114,50/10,50/0,968		217,50/3,50/0,054
268	114,00/10,50/0,966	nicht	218,00/4,00/0,060
263	113,50/10,50/0,928		218,00/3,50/0,044
258	114,00/10,50/0,985	möglich	218,25/3,50/0,064
253	113,50/10,50/0,918		218,50/3,50/0,081
248	113,50/10,00/0,923		218,75/4,00/0,096
243	113,75/10,00/0,927	gewesen	219,00/3,50/0,147
233	113,50/11,00/1,084		217,50/3,75/0,433
223	114,50/11,00/0,858	178,50/3,00/0,943	217,50/3,50/0,467
213	114,00/11,50/0,866	178,50/3,50/0,947	218,00/3,50/0,510
203	113,75/11,00/0,845	178,50/3,00/0,982	218,00/3,50/0,511
183	114,50/10,50/0,915	178,50/2,50/1,120	217,50/3,50/0,677
163	115,50/10,50/1,030	178,75/2,50/1,139	217,75/2,50/0,752
143	118,00/ 9,00/0,899	179,00/2,50/0,880	218,00/2,50/0,819
123	117,50/ 9,00/1,025	179,00/2,75/1,060	217,50/2,75/0,935
103		179,50/2,50/	217,50/2,50/
83		179,50/2,50/	217,50/2,50/
60		179,50/2,50/	217,50/2,50/
40		179,50/2,50/	217,50/2,50/
20		179,75/2,50/	217,50/2,50/

Aufspaltung der T_{2g}-Mode

T:K	Frequenz:cm^{-1}			
103	104,50	112,00	119,00	
83	105,50	111,50	119,50	
60	106,00	111,50	119,00	122,00
40	106,50	112,00	119,00	122,50
20	106,50	111,50	119,00	122,25

Librationsmoden			Soft-Mode	
T:K	Frequenz:cm^{-1}		T:K	Frequenz:cm^{-1}
123	43,50	47,50	163	18,25
103	44,00	48,25	143	20,50
83	44,50	49,00	123	22,00
60	44,50	49,50	103	24,00
40	45,50	50,00	83	25,50
20	45,50	50,25	60	26,50
			40	27,50
			20	28,50

Zusätzliche Moden

T:K	Frequenz:cm^{-1}			
203		82,00		
183		82,50		
163		83,00		
143		83,75		
123		83,75		
103	78,25	83,50	86,50	
83	78,75	83,25	87,75	
60	78,50	83,25	88,00	71,50
40	79,00	84,00	89,00	72,00
20	78,75	83,00	89,00	72,50

A.2 Ramandaten von K_2PtBr_6

Frequenz:cm^{-1} / Linienbreite:cm^{-1}

T:K	T_{2g}(ext)	T_{2g}	E_g	A_{1g}
295	76,00/8,00	112,00/13,00	192,50/2,00	215,50/3,00
250	75,50/7,00	112,00/11,00	193,40/2,00	217,75/3,00
200	76,00/8,00	112,00/ 9,75	194,00/2,00	216,00/2,50
155	76,00/9,00	112,50/ 7,75	194,50/2,00	216,00/3,00
140	75,75/8,00	113,00/ 7,00	195,00/1,75	216,50/2,00
120			194,75/1,50	216,00/1,50
92			195,00/1,75	216,50/1,50
75			195,50/1,50	216,50/1,50
60			195,50/1,50	216,50/1,50
40			195,00/1,50	216,00/1,50
20				
5			195,75/1,50	217,00/1,25

Aufspaltungen der externen und internen T_{2g}-Moden: Frequenz:cm^{-1}

T:K	T_{2g}(ext)			T_{2g}			
120		81,50		101,00	108,25	114,00	
92	78,00	82,75		101,25	108,50	114,50	
75	78,50	83,25		101,50	108,50	115,00	
60	78,50	83,25		101,50	108,50	115,50	
40	78,50	83,00	85,00	101,50	108,50	116,00	
20	79,00	82,50	85,25	101,25	108,00	115,85	119,
5	79,00	82,50	85,25	101,25	108,00	115,75	119,

Librationsmoden

T:K	Frequenz:cm^{-1}		
92	30,00	43,50	45,50
75	31,50	43,50	46,00
60	32,50	44,00	46,75
40	33,50	44,50	47,00
20	34,50	44,50	47,50
5	35,00	45,00	48,00

Soft-Moden

T:K	Frequenz:cm^{-1}	
92	16,00	23,00
75	17,50	25,00
60	18,50	26,50
40	20,00	28,00
20	21,00	29,00
5	22,00	30,00

Zusätzliche Moden

T:K	Frequenz:cm^{-1}
295	166,50
250	166,25
200	166,50
155	165,00
140	163,00
120	161,00
92	161,00
75	161,00
5	

A.3 Ramandaten von K_2TeBr_6

Frequenz:cm^{-1} / Linienbreite:cm^{-1}

T:K	T_{2g}	E_g	A_{1g}
450	89,00/27,00	152,00/12,00	176,50/13,50
420	85,50/26,00	152,00/12,00	176,50/13,50
360	*	153,50/ 9,50	176,50/10,00
295		155,00/ 6,25	177,00/ 4,50
200		156,00/ 5 00	177,00/ 3,00
150		156,00/ 3,50	177,00/ 2,50
100		156,50/ 3,00	177,00/ 2,00
70			177,00/ 2,00
40			177,00/ 1,50
6			177,00/ 1,50

* Linie zu breit

Aufspaltung der T_{2g}-Mode

T:K	Frequenz:cm^{-1}									
295		75,50								
200		74,00				101,25				
150		74,00				103,00	109,50			
100			79,00	92,00	96,25	105,00	106,50	112,00	120,0	
70	63,25	72,50	78,00	83,00	87,25	92,75			122,0	
40	63,25	72,75	78,00	83,00	88,00	93,25			123,0	
6	63,25	69,75	73,00	78,00	82,75	88,00	93,50	110,00	114,00	123,0

Aufspaltung der E_g-Mode

T:K	Frequenz:cm^{-1}		
70	153,50	156,00	163,00
40	154,00	156,00	163,50
30	154,00	156,50	163,00

Librationsmoden

T:K	Frequenz:cm^{-1}				
295	26,00		41,50		
200		31,25		46,50	
150		33,00		47,50	
100		35,00	41,00	44,50	49,00
70	27,00	33,00	41,50	46,25	
40	26,00	32,00	41,00	47,50	
6	26,50	32,00	40,50	47,50	

Zusätzliche Moden

T:K	Frequenz:cm^{-1}			
200		219,50	226,50	247,50
150		219,50	226,50	247,50
100		219,50	227,00	247,00
70	185,50			
40	186,00			
6	187,00			

A.4 Ramandaten von $(NH_4)_2PtBr_6$

Frequenz:cm^{-1} / Linienbreite:cm^{-1}

T:K	T_{2g}(ext)	T_{2g}	E_g	A_{1g}
295	92,50/3,50	140,00/18,50	190,00/3,00	212,50/2,25
200	93,00/3,00	140,00/13,00	192,00/2,50	214,50/2,00
150	93,00/3,00	141,00/11,75	193,00/2,00	215,00/1,75
100	93,00/2,50	142,00/ 9,75	193,50/2,00	216,25/1,50
61	93,25/2,50	143,00/ 8,50	194,50/1,50	216,50/1,50
50	93,75/2,50		194,50/1,25	216,50/1,50
40	93,75/2,50		194,00/1,50	216,00/1,50
32	93,75/2,50		194,00/1,50	216,00/1,50
20	94,00/2,00		194,50/1,50	216,50/1,50
10	94,00/2,00		194,50/1,50	216,50/1,50

Aufspaltung der internen T_{2g}-Mode

T:K	Frequenz:cm^{-1}		
50	130,50	153,00	
40	130,00	153,00	156,00
32	128,00	151,00	153,50
20	130,00	153,00	156,50
10	130,50	153,00	156,50

Librationsmoden

T:K	Frequenz:cm^{-1}		
50	28,50	34,50	49,25
40	28,50	34,50	50,00
32	29,00	34,50	49,50
20	30,00	35,00	50,00
10	30,00	35,00	50,00

Zusätzliche Moden

T:K	Frequenz:cm^{-1}	
295	155,25	
200	154,50	
150		
100		
61		
50		108,50
40		107,50
32		106,00
20		109,00
10		109,00

$(NH_4)^+$-Moden: Aufspaltung der nieder- und hochenergetischen T_{2g}-Moden

	Frequenz:cm^{-1}							
T:K	T^a_{2g}		T^b_{2g}					
215	3141	1398						
150	3136	1399						
130	3136	1396						
100	3133	1396						
80	3132	1397						
60	3131	1397						
55	3131	1398						
50	3141	1396	1401	1407	3179	3187	3196	3207
45	3113	1396	1402	1407	3178	3186	3195	3206
40	3112	1394	1401	1406	3178	3187	3196	3206
32	3111	1395	1401	1407	3175	3184	3195	3204
20	3111	1395	1401	1407	3175	3185	3194	3204
10	3111	1396	1403	1408	3175	3184	3194	3204

A.5 Ramandaten von Rb_2TeBr_6

Frequenz:cm^{-1} / Linienbreite:cm^{-1}

T:K	T_{2g}	E_g	A_{1g}
295	90,25/7,75	155,00/6,00	181,00/4,50
200	90,50/5,75	157,00/5,00	183,00/3,50
150	91,00/4,25	158,50/4,00	184,00/2,50
100	91,00/3,50	159,25/3,00	184,75/2,25
70	91,00/2,50	160,00/2,50	184,75/2,00
60	91,00/2,00	160,00/2,50	185,00/2,00
50	91,00/2,00	160,00/2,50	185,00/2,00
40	91,00/2,00	160,50/2,50	185,00/1,75
30	91,00/2,00	160,50/2,50	185,00
20	91,50/2,00	160,00/2,25	185,00
15	91,50/2,00	161,00/2,25	185,00
6	91,50/1,75	161,00/2,25	185,00

Vermeintliche Aufspaltung der A_{1g}-Mode

T:K	Frequenz:cm^{-1}	
20	180,00	185,00
15	180,00	185,00
10	180,00	185,00
6	180,00	185,00

Soft-Mode

T:K	Frequenz:cm^{-1}	
40		17,00
30	12,50	19,00
20	13,50	20,50
15	14,25	21,00
6	15,00	20,00

Librationsmoden

T:K	Frequenz:cm^{-1}		
50		51,50	
40		51,50	
30		52,00	
20	37,25	52,25	56,25
15	37,50	52,50	58,00
6	36,50	52,00	56,00

Zusätzliche Moden

T:K	Frequenz:cm^{-1}
295	130,25
200	133,00
150	134,00
100	134,00
70	135,00

A.6 Ramandaten von $(NH_4)_2PdCl_6$

Frequenz:cm^{-1} / Linienbreite:cm^{-1}

T:K	T_{2g}(ext)	T_{2g}	E_g	A_{1g}
295	130,00/4,75	182,00/7,50	291,00/3,50	319,00/2,50
200	128,00/4,50	184,00/5,00	293,00/3,00	322,00/2,00
150	130,00/4,25	186,00/4,75	294,00/2,50	323,00/1,25
100	129,00/4,00	187,00/3,75	294,00/2,25	324,00/1,25
70	127,00/2,75	188,00/3,50	295,00/2,25	324,00/1,00
50	127,00/2,00	188,00/3,00	295,00/2,00	325,00/1,00

$(NH_4)^+$-Moden: Frequenz:cm^{-1}

T:K	T^a_{2g}	A_{1g}
295	1400,50	3160,00
200	1401,00	3159,00
150	1401,50	3158,00
100	1402,00	3158,00
70	1401,50	3158,00
50	1401,00	3158,00

Zusätzliche Moden - Satellitenlinien

T:K	Frequenz:cm^{-1}	
295	231,00	356,00
200	232,00	362,00
150	234,00	363,00
100	233,00	364,00*
70		365,00*
50		

* Linie ist schon zu breit

Anhang B: Computerprogramm für die Berechnung der Kraftkonstanten für A_2MX_6-Verbindungen

```
1 k=0:j=0:i=0:l=0:g=0:f=0:h=0:p=0:r=0:s=0:b=0:c=0:d(5)=-.01
5 print"▯"
40 rem dieses programm berechnet die kraftkonstanten fuer a2mx6
50 a=.0283:b2=.4996:ma=1.6604e-27
60 ls=4***2.9979e8^2
70 ls=ma*ls
100 mk(1)=39.0783:mk(2)=85.467:mk(3)=132.9054
102 mh(1)=18.9984:mh(2)=35.453:mh(3)=79.904:mh(4)=126.9045
103 mm(1)=178.09:mm(2)=190.2:mm(3)=192.22:mm(4)=106.4:mm(5)=118.69:mm(6)=207.2
106 mm(7)=28.0855:mm(8)=186.207
107 mm(9)=127.6
110 print "    kation     metallatom    halogen"
111 print "      k  =1       pt=1         f =1"
112 print "      rb =2       os=2         cl=2"
113 print "      cs =3       ir=3         br=3"
114 print "                  pd=4         i =4"
115 print "                  sn=5"
116 print "                  pb=6"
117 print "                  si=7"
118 print "                  re=8"
119 print "                  te=9"
120 input"▯▯▯kation     ";u%
121 input"metallatom";v%
122 input"halogen    ";w%
130 mk=mk(u%):ms=mm(v%):mc=mh(w%)
132 print"eingabe der frequenzen"
133 input"▯e1g     ";n1
134 input"e▯      ";n2
135 input"t2▯     ";n4
136 input"t2▯ ext";n5
150 e2=(n1*n1-n2*n2)/3.3*mc*ls
170 b=b2/mc+1/mk
180 k1=(b2-2*b2^2)*(n4*n4+n5*n5)^2-n4*n4*n5*n5*mc*mk*b*b
190 k2=(n4*n4+n5*n5)*(b-2*(b2-2*b2^2)/mc)
```

```
200 f7=((a2-l+h2^2)/mc-b)/mc
210 l. f1/2:le^2
220 k2=k2/h2*le
230 q1=-k2/2+sqr((k2*k2-4*k1))/2
240 q2=-k2/2-sqr((k2*k2-4*k1))/2
250 a5=(q1-2.2*a2)/4
260 a4=(r4*n4+n5*n5)/(4*b)*le-q1/(4*b*mc)
270 ap=mc*le*(n1*n1-4*a4*a*a-4*(n1*n1-n2*n2)/3.3)
300 print "3           kraftkonstanten@@@@@"
340 print "k-kleineff";100*ap
350 print "f          ";100*a2
360 print "k4         ";100*a4
370 print "h          ";100*a5
380 ucta$:ifa$<>" "then300
500 dimb(4,4),h(11,11),m(11,11),f(11,11),nu(11,11,4)
510 print"3eingabe der frequenzen der tiu-moden    in fallender reihenfolge"
520 print"die akustische mode wird automatisch zu null gesetzt"
530 print"es muessen mindestens zwei frequenzen   eingegeben werden"
540 print"ist eine frequenz nicht bekannt, so muss diese zu null gesetzt werden
550 input"@@@@tiu-hi";c(1):c1(1)=c(1)
560 input"tiu-mi";c(2):c1(2)=c(2)
570 input"tiu-lo";c(3):c1(3)=c(3)
580 c(4)=0
590 input"@@@startwert fuer k-kleineff  ";aa:aa=aa/100
600 input"startwert fuer k-zweistrich";a6:a6=a6/100:ab=a6
610 input"@@variation von k-kleineff um startwert   mit welchem abstand";sm
615 sm=sm/100
620 print"3es werden ein schritt ausgefuehrt"
625 for i1=1to11
630 aa=aa-(i1-5)*sm
640 gosub 1130
650 gosub 1770
660 gosub 1310
670 gosub 1030
680 data$:ifa$="s"theni1=11
690 next :i1
700 input"zufrieden";a$
710 if a$<>"j"thengosub3000:goto620
720 input"fuer welches i ist die fehlerquadratsumme minimal";i:aa=aa+(i-5)*sm
725 am=aa
```

```
730 input"@@variation von h-zweistrich um startwert   mit welchem abstand";sh
735 sh=sh/100
740 print"@es werden elf schritte ausgefuehrt"
745 for i1=1to11
750 a6=ab+(i1-5)*sh
760 gosub 1150
770 gosub 1750
780 gosub 1310
790 gosub 1050
795 geta$:ifa$="g"theni1=11
800 next i1
810 input"zufrieden";a$
820 if a$<>"j"thengosub3100:goto740
830 input"fuer welches i ist die fehlerquadratsumme minimal";i:ab=ab+(i-5)*sh
840 aa=am:a6=ab
845 print"beide parameter werden variiert                    das dauert"
850 mi=0
860 for i1=1to11:a6=ab+(i1-5)*sh
870 ni=0:mi=mi+1
880 for i2=1to11:am=aa+(i2-5)*sm
890 ni=ni+1
900 gosub 1150
910 gosub 1750
920 gosub 1310
930 gosub 1050
940 f(mi,ni)=su:h(mi,ni)=a6:m(mi,ni)=am
945 for i=1to4:nu(mi,ni,i)=sqr(abs(d(i))):nexti
946 ifni>1theniff(mi,ni)>f(mi,ni-1)theni2=11
947 geta$:ifa$="g"theni2=11:i1=11
950 next i2
960 next i1
970 input"zufrieden";a$
980 if a$<>"j"thengosub3200:goto845
990 for i=1to11:for j=1to11:print"(";i;",";j;")",f(i,j):nextj:nexti
1000 input"fuer welches (i,j) ist die fehlerquadratsumme minimal";i,j
1010 print"@@fehlerquadratsumme",f(i,j)
1020 print"k-kleineff      ",m(i,j)
1030 print"h-zweistrich     ",h(i,j)
1035 geta$:ifa$<>" "then1035
1040 goto4000
```

```
1050 for j=1to4:ifd(j)>d(j+1)then1070
1060 k=d(j):d(j)=d(j+1):d(j+1)=k:goto1050
1070 next
1080 print"@";:i=1:i2
1090 for l=1to4:print"frequenz der t1u",sqr(abs(d(l))):next
1100 su=0:for j=1to3:if c1(j)=0then c(j)=sqr(abs(d(j)))
1110 su=su+(c(j)-sqr(abs(d(j))))^2:next
1120 su=su+(c(4)-sqr(abs(d(4))))^2
1125 print"fehlerquadratsumme",su
1130 :z0=0
1140 n=n+1
1150 rem <<<<<<<erstellung der matrix fuer die berechnung der t1u>>>>>>>>>>
1160 b(1,1)=-(1+(1/ma)*(am*4*a5*2*a6+.4*a2)
1170 b(1,2)=sqr(2)*(-am)*sqr(1/(ms*ma))*sqr(1/(mc*ma))/la
1180 b(1,3)=4*sqr(1/(ms*ma))*sqr(1/(mc*ma))/la*(-.1*a2-a5-2*a6)
1190 b(1,4)=0
1200 b(2,2)=(am+1.9+a2+4*a4*a5*a5)/(la*ma*mc)
1210 b(2,3)=-sqr(2)/(la*ma*mc)+.9*a2
1220 b(2,4)=-(.4*a4*a5*sqr(1/(mk*ma))*sqr(1/(mc*ma))/la
1230 b(3,3)=(2+(1+.5*a2+4*a4*b2)/(ma*mc*la)
1240 b(3,4)=-4+.04*b2-sqr(2)*sqr(1/(mk*ma))*sqr(1/(mc*ma))/la
1250 b(4,4)=4*a4/(ma*mk*la)
1260 b(2,1)=b(1,2):b(3,1)=b(1,3):b(3,2)=b(2,3):b(4,3)=b(3,4):b(4,1)=b(1,4)
1270 b(4,2)=b(2,4)
1280 n=4
1290 return
1300 rem ***** imt=12 *****
1310 e0=1e-8
1320 for i=2ton
1330 e(i-1)=e(i):next
1340 e(n)=0:k=n-1
1350 for l=1ton
1360 u=0
1370 if l>kthen1410
1380 for m=ltok
1390 if abs(e(m))<=ep*(abs(d(m))+abs(d(m+1)))then p=m:m=k:next:m=p:goto 1420
1400 next
1410 m=n
1420 p=d(l)
1430 if m=lthen1630
1440 if j=30then:print"@@no convergence !":return
```

```
1450 j=j+1
1460 g=(d(l+1)-p)/(2*e(l)):r=sqr(1+g*g)
1470 if g<0then g=d(m)-p+e(l)/(g-r):goto1490
1480 g=d(m)-p+e(l)/(g+r)
1490 s=1:c=1:p=d(m):ifm-1<lthen1620
1500 for i=m-1tol step-1
1510 f=s*e(i):b=c*e(i)
1520 if abs(f)>=abs(g)thenc=g/f:r=sqr(c*c+1):e(i+1)=f*r:s=1/r:c=c/r:goto1540
1530 c=f/g:r=sqr(c*c+1):e(i+1)=g*r:s=c/r:c=1/r
1540 f=c*d(i)-s*b:g=c*b-s*p:r=d(i)-p
1550 p=c*f-s*g:d(i+1)=g+p:g=s*f+c*g
1560 fori=1ton
1570 f=b(i,i+1)
1580 b(i,i+1)=s*b(i,i)+c*f
1590 b(i,i)=c*b(i,i)-s*f
1600 next
1610 next
1620 d(l)=p:e(l)=g:e(m)=0:goto1370
1630 next
1640 for i=1ton
1650 k=i:p=d(i):ifi=nthen1690
1660 for j=i+1ton
1670 ifd(j)<pthenk=j:p=d(j):next
1680 next
1690 if k=ithen 1740
1700 d(k)=d(i): d(i)=p
1710 for j=1ton
1720 p=b(j,i):b(j,i)=b(j,k):b(j,k)=p
1730 next
1740 next:return
1750 rem      *****  tred2  *****
1760 tl=1e-30
1770 for i=nto2step-1
1780 l=i-2:g=0
1790 if l<1then1820
1800 fork=1tol
1810 f=b(i,k):g=g+f*f:next
1820 l=i-1:f=b(i,l)
1830 ifg<=tlthene(i)=f:d(i)=0:next:goto2030
1840 h=g+f*f
```

```
1850 if f>=0 then g=-sqr(h):goto1870
1860 g=sqr(h)
1870 e(l)=g:h=h-f*g:b(i,l)=f-g:f=0
1880 for l=1to l
1890 e(l )=b(i,l)/h:g=0
1900 for k=1to
1910 g=g+b(j,k)*b(i,k):next
1920 if l=1then 1950
1930 for k=1to l
1940 g=g+b(k,j)*b(i,k):next
1950 e(l)=g/h:f=f+g*b(,,i)
1960 next
1970 d(i)=h:h=f/(h*h)
1980 for i=1to l
1990 f=b(i,j):g=e(j):h=f*e(j)=g
2000 for k=1to
2010 b(j,k)=b(j,k)-f*e(k)-g*b(i,k)
2020 next:next
2030 d(1)=0:e(1)=0
2040 for i=1to n
2050 l=i-1
2060 if d(i)=0 or l<1 then2140
2070 for j=1to l
2080 g=0
2090 for k=1to l
2100 g=g+b(i,k)*b(k,j):next
2110 for k=1to l
2120 b(k,j)=b(k,j)-g*b(k,i):next
2130 next
2140 d(i)=b(i,i):b(i,i)=1:if l<1then2170
2150 for j=1to l
2160 b(i,j)=0:b(j,i)=0:next
2170 next:return
3000 input"fuer welches i ist die fehlerquadratsumme minimal";i:aa=aa+(i-5)*sm
3010 sm=sm/10
3020 return
3100 input"fuer welches i ist die fehlerquadratsumme minimal";i:ab=ab+(i-5)*sh
3110 sh=sh/10
3120 return
```

```
3200 for i=1to11:forj=1to11:printi;j;f(i,j):nextj:nexti
3205 inpul"fuer welches (i,j) ist die fehlerquadratsumme minimal";i,j
3210 ar=ar+(i-3)*em:ab=ab+(i-5)*sh:sm=sm/5:sh=sh/5
3220 return
4000 s1=(ar+am)/2
4010 a3=(ar-am)/2
4020 print"3
4030 print"@@@@@@k                    @kraftkonstanten"
                                        :"a1"n/m"
4040 print"f                        :"a2"n/m"
4050 print"kleineff                 :"a3"n/m"
4060 print"kq                       :"a4"n/m"
4070 print"h                        :"a5"n/m"
4080 print"h-zweistrich             :"a6"n/m"
4090 print"@@@variation fuer k-kleineff und h-zweistrich@@@",sm,sh
4100 geta$:ifa$<>" "then4100
4102 nü=sqr((2*a5+1.1*a2-4*a6+4*a4*b2)/(mc*ls))
4110 print"3                          @frequenzen"
4120 print"@@@@@a1g                      "n1"cm-1
4130 print"eg                       "n2"cm-1
4140 print"t2g                      "n4"cm-1
4150 print"t2g ext                  "n5"cm-1
4155 print"t2u                      "n6"cm-1
4160 print"t1u          "c(1)"cm-1      "nu(i,j,1)"cm-1"
4170 print"t1u          "c(2)"cm-1      "nu(i,j,2)"cm-1"
4180 print"t1u ext@"c(3)"cm-1          "nu(i,j,3)"cm-1"
ready.
```

Literaturverzeichnis

[1] Henkel, W.: Doktorarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1981)

[2] Jenkins, H.D.B. und Pratt, K.F.: Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 22, 1 (1979)

[3] Prager, M. Press, W., Alefeld, B. und Hüller, A.: J. Chem. Phys. 67, 5126 (1977)

[4] Brown, I.D.: Can. J. Chem. 42, 2758 (1964)

[5] Rössler, K. und Winter, J.: Chem. Phys. Lett. 46, 566 (1977)

[6] Landau, L.D. und Lifschitz, E.M.: "Lehrbuch der theoretischen Physik", Bd. V, Statistische Physik, Akademie Verlag; Berlin (1979)

[7] Cochran, W.: in E.J. Samuelsen, "Structural Phase Transition and Soft Modes" (1971)

[8] Kwok, P.C. und Miller, P.B.: Phys. Rev. 151, 387 (1966)

[9] Gebhardt, W. und Krey, U.: "Phasenübergänge und kritische Phänomene", Vieweg und Sohn, Braunschweig (1980)

[10] Bradley, C. und Cracknell, A.P.: "The Mathematical Theory of Symmetry in Solids", Clarendon Press, Oxford (1972)

[11] O'Leary, G.P. und Wheeler, R.G.: Phys. Rev. B1, 11, 4409 (1970)

[12] Atkins, P.W., Child, M.S. und Phillips, C.S.G.: "Tables for Group Theory", University Press, Oxford (1978)

[13] Florian, R.: Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1977)

[14] Maradudin, A.A. und Fein, A.E.: Phys. Rev. 128, 2589 (1962)

[15] Cowley, R.A.: Adv. Phys. 12, 421 (1963)

[16] Schulz, E.H.: Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (1976)

[17] Donovan, B. und Angrees, J.F.: "Lattice Vibrations", Chapman and Hall, London (1971)

[18] Ivanov, E.N.: Opt. Spectr. 37, 381 (1974)

[19] Strange, J.H. und Terenzi, M.: J. Phys. Chem. Sol. 33, 923 (1972)

[20] Dimitropoulos, C. und Pelzl, J.: J. Mol. Structure (1983), in print

[21] Svare, I., Raaen, A.M. und Thorkildsen, G.: J. Phys. C11, 4069 (1978)

[22] Punkkinen, M., Tuoki, J.E. und Ylinen, E.E.: J. Magn. Reson. 22, 527 (1976)

[23] Dimitropoulos, C. und Pelzl, J.: J. Mol. Structure 58, 107 (1980)

[24] Anderson, J.E. und Slichter, W.P.: J. Chem. Phys. 44, 1797 (1966)

[25] Bartoli, F.J. und Litovitz, T.A.: J. Chem. Phys. 56, 413 (1972)

[26] Berg, R.W. und Chodos, S.L.: J. Chem. Phys. 70, 4864 (1979)

[27] Prandl, W., Vogt, K. und Reichardt, W.: Z. Phys. B, 41, 321 (1981)

[28] Armstrong, R.H., Sutton, M., Powell, B.M. und Buyers, W.J.L.: Phys. Rev. B 27, 380 (1983)

[29] Debeau, M. und Poulet, H.: Spectrochimica Acta 25A, 1553 (1969)

[30] Wilson, E.B.: J. Chem. Phys. 7, 1047 (1939; 9, 76 (1941)

[31] Ikeda, R., Nakamura, D. und Kubo, M.: J. Phys. Chem. 69, 2101 (1965)

[32] Busey, R.H., Bevan, R.B. und Gilbert, R.A.: J. Phys. Chem. 69, 3471 (1965)

[33] Pross, L.: Report 1511, KFA Jülich (1978)

[34] Cullity, B.D.: "Elements of X-Ray Diffraction", Addison Wesley, London (1967)

[35] Grundy, H.D. und Brown, I.D.: Can. J. Chem. 48, 1151 (1970)

[36] Bloss, F.D.: "Crystallography and Crystal Chemistry", Holt Rinehardt und Winston, New York (1971)

[37] Templeton, D.H.: J. Amer. Chem. Soc. 73, 4492 (1951)

[38] Woodward , L.A. und Ware, M.J.: Spectrochimica Acta, 20, 711 (1964)

[39] Waschk, V.: Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1979)

[40] Pelzl, J., Engels, P. und Florian, R.: Phys. Stat. Sol. B, 82, 145 (1977)

[41] Long, D.A.: "Raman Spectroscopy", McGraw Hill, New York (1977)

[42] Hendrix, M.: Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1980

[43] Berg, R.W.: J. Chem. Phys. 71, 2531 (1979)

[44] Van Driel, H.M., Wiszniewska, M., Moores, M.B. und Armstrong, R.L.: Phys. Rev. B, 6, 1596 (1972)

[45] Armstrong, R.L und van Driel, H.M.: "Advances in Nuclear Quadrupole Resonance, Vol. 2, Cap. 6, Heyden, London (1979)

[46] Debeau, M. und Krauzman, M.M.: C.R. Acad. Sc. Paris, 264, 1724 (1967)

[47] Nakamura, D., Ito, K. und Kubo, M.: J. Amer. Chem. Soc. 84, 163 (1962)

[48] Donaldson, J.D., Ross, S.D., Silver, J. und Watkins, J.: J. Chem. Soc. Dalton, 1980 (1975)

[49] Nakamura, D. und Kubo, M.: J. Phys. Chem. 68, 2986 (1964)

[50] Wieszniewska, M. und Armstrong, R.L.: Can J. Phys. 51, 781 (1973)

[51] McElroy, R.G.C und Armstrong, R.L.: Phys. Rev. B, 18, 1352 (1978)

[52] Gillespie, R. und Nyholm, R.S.: Quant. Rev. 11, 329 (1957)

[53] Fergusson, J.E. und Heveldt, P.F.: Aust. J. Chem. 27, 661 (1974)

[54] Adams, D.M. und Morris, D.M.: J. Chem. Soc. A, 2068 (1967)

[55] Katelaar, J.A. und Walsen, J.F.: Rec. Prav. Chim. 57, 964 (1938)

[56] Scharpe, G.: J. Chem. Soc. 4177 (1953)

[57] "ASTM": Karten für "Powder Diffraction"

[58] Bell, J.D., Hall, D. und Waters, T.N.: Acta Crys. 21, 440 (1966)

[59] Lütgert, U.: Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1979)

[60] Sutton, M., Armstron, R.L. Powell, B.M. und Buyers, W.J.L.: Can. J. Phys. 59, 449 (1981)

[61] Woodward, L.A. und Creighton, J.A.: Spectrochimica Acta, 17, 594 (1961)

[62] Rössler, K.: persönliche Mitteilung

[63] Regelsberger, M.: Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1978)

[64] Negita, K., Nakamura, N. und Chihara, H.: Solid State. Com. 34, 949 (1980)

[65] Berg, R.W., Poulsen, F.W. und Bjerrum, N.J.: J. Chem. Phys. 67, 1829 (1977)

[66] Waschk, V.: persönliche Mitteilung

[67] Waschk, V.: Doktorarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1982)

[68] Wruk, N.: persönliche Mitteilung

Lebenslauf von Manoel Marcos Freire d'Aguiar Neto

16. August 1947	Geboren in Vitória da Conquista, Brasilien, als Sohn von Ivo und Mariah Freire d' Aguiar
März 1954 bis Dezember 1958	Besuch der Schule in Vitória da Conquista, Brasilien
März 1959	Wechsel zum Gymnasium in Salvador, Brasilien
Dezember 1965	Abschluß des Gymnasiums
Januar 1968	Abitur
März 1968 bis Dezember 1971	Bakkalaureat (B.Sc.) in Physik an der Universidade Federal da Bahia - UFBa, Brasilien
März 1972 bis Dezember 1973	Master Thesis (M.Sc.) in Geophysik an der UFBa, Brasilien
Mai 1973	Nach öffentlicher Anhörung, Professor Auxiliar (Hilfslehrer) an dem Institut für Physik der UFBa, Brasilien
Oktober 1977	Nach öffentlicher Anhörung, Professor Assistente (Assistentslehrer) an dem Institut für Physik der UFBa, Brasilien
Oktober 1978	Beginn des Promotionsstudiums an der RUB, Institut für Experimentalphysik VI Phasenübergang am Quarz
Mai 1981	Institut für Experimentalphysik der RUB Ramanstreuung an Hexahalogenometallaten

August 1982	Rückkehr an die UFBa, Brasilien
Juli 1983	Rückkehr an die RUB zur Doktorprüfung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. J. Pelzl für die stetige Förderung und Unterstützung dieser Arbeit bedanken.

Dem Dr. V. Waschk für seine ständige wertvolle Hilfe und Diskussionsbereitschaft bin ich zu Dank verpflichtet.

Allen Mitarbeitern und Kollegen des Instituts für Experimentalphysik VI möchte ich für ihre zahlreichen Ratschläge und Anregungen, insbesondere den Herren N. Wruk, M. Regelsberger und R. Wernhardt, danken.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. O. Flörke, Institut für Mineralogie, der mir ermöglichte, zur strukturellen Analyse die Einrichtungen seines Instituts zu benutzen.

Ferner danke ich dem Deutsch Akademischen Austauschdienst - DAAD - und den Conselho Nacional de Desenvolvimento Cientifico e Tecnológico - CNPg, Brasilien - für seine finanzielle Unterstützung.